



# Una investigación sobre los operadores densidad reducidos y sus aplicaciones a diferentes particiones de la densidad electrónica en sistemas moleculares

Bochicchio, Roberto Carlos  
1988

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Universidad de Buenos Aires

[www.digital.bl.fcen.uba.ar](http://www.digital.bl.fcen.uba.ar)

Contacto: [digital@bl.fcen.uba.ar](mailto:digital@bl.fcen.uba.ar)

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

UNA INVESTIGACION SOBRE LOS OPERADORES DENSIDAD REDUCIDOS Y SUS  
APLICACIONES A DIFERENTES PARTICIONES DE LA DENSIDAD ELECTRONICA  
EN SISTEMAS MOLECULARES.

por

Roberto Carlos Boichicchio

Trabajo de Tesis para optar al grado académico de  
Doctor en Ciencias Físicas.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Universidad de Buenos Aires.

Julio de 1988

2.1 34  
Ej. 2.

FE DE ERRATAS :

Las Páginas 160 y 161 se encuentran invertidas

TEMA: Una Investigación sobre los Operadores Densidad Reducidos  
y sus Aplicaciones a Diferentes Particiones de la Densi-  
dad Electrónica en Sistemas Moleculares.

ALUMNO: Roberto Carlos Boichichio.

LUGAR DE TRABAJO: Departamento de Física. Facultad de Ciencias  
Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

DIRECTOR DEL TRABAJO: Prof. Dr. Jorge A. Medrano.

CO-DIRECTOR DEL TRABAJO: Prof. Dr. Máximo Barón.

FECHA DE INICIACION: Mayo de 1984.

FECHA DE FINALIZACION: Julio de 1988.

*Boichichio*  
Lic. Boichichio

*Maximo Barón*  
DR. MAXIMO BARON  
PROFESOR TITULAR



Dedicado a mi esposa y mi hija.

## INDICE

	<u>Página</u>
Resumen	i
Dedicatoria	
Lista de Láminas	iii
Lista de Tablas	iv
Lista de Figuras	v
<u>CAPITULO I: EL PROBLEMA ELECTRONICO.</u>	
I.1. El Operador Hamiltoniano.	1
I.2. Sumario.	7
<u>CAPITULO II: MODELOS QUE GENERAN HIPERSUPERFICIES DE                   POTENCIAL.</u>	
II.1. Planteo del Problema.	8
II.2. Modelo de Hartree-Fock.	9
2.1. Modelo de Hartree-Fock de capa cerrada.	10
2.2. Modelo de Hartree-Fock de capa abierta (UHF)	18
II.3. Modelos que introducen la energía de correla- ción (Modelos post Hartree-Fock).	21
3.1. Interacción de Configuraciones.	21
II.4. Métodos de implementación de los modelos descrip- tos.	25
<u>CAPITULO III: MODELOS QUE GENERAN LOS CAMINOS DE UNA                   REACCION.</u>	
III.1. Significado físico.	30

## Indice

	<u>Página</u>
III.2. Formulación matemática.	33
III.3. Modelos heurísticos: Algoritmo del Tránsito Sincrónico.	38
 <u>CAPITULO IV: IMPLEMENTACIONES COMPUTACIONALES: FUNCIONA-</u> <u>MIENTO Y MODIFICACIONES.</u>	
IV.1. Introducción.	43
IV.2. Algoritmo de Pulay.	44
2.1. Aspectos teóricos.	44
2.2. Implementación en el programa PRDDO.	47
IV.3. Algoritmo del Tránsito Sincrónico: Flujo de la información y modificaciones.	58
 <u>CAPITULO V: FORMALISMOS TEORICOS QUE EXTRAEN INFORMACION</u> <u>DE LA FUNCION DE ONDA ELECTRONICA.</u>	
V.1. Análisis Poblacional de Mulliken.	66
V.2. Análisis Poblacional APS.	69
V.3. El momento dipolar molecular.	74
 <u>CAPITULO VI: TEORIA DE OPERADORES DENSIDAD REDUCIDOS.</u>	
VI.1. Introducción.	77
VI.2. Definición y significado físico.	79
VI.3. Valores medios.	83
VI.4. Valores medios en la aproximación de Born-Oppenheimer (BO).	88

## Indice

## Página

### CAPITULO VII: ANALISIS POBLACIONAL ELECTRONICO: TEORIA

#### GENERAL DE LA PARTICION.

VII.1. Definición, interpretación y significado.	93
VII.2. Condiciones de la partición.	95
VII.3. Clasificación de las particiones.	96
VII.4. Extensiones para $q \gg 1$ .	101

### CAPITULO VIII: TEORIA DE LA VALENCIA Y LA UNION QUIMICA:

#### EL ANALISIS POBLACIONAL ESTADISTICO DE 1er. ORDEN. FORMULACION SCF DE CAPA CERRADA Y SCF-UHF.

VIII.1. Planteo del Problema.	104
VIII.2.1. Teoría de la Partición en el caso SCF de capa cerrada.	105
VIII.2.2. Resultados numéricos y discusión.	113
VIII.3.1. Teoría de la Partición en el nivel UHF.	119
VIII.3.2. Aplicaciones.	125

### CAPITULO IX: TEORIA DE LA VALENCIA Y LA UNION QUIMICA:

#### EL ANALISIS POBLACIONAL ESTADISTICO DE 1er. ORDEN. FORMULACION MC-SCF/CI.

IX.1. Teoría de la Partición.	129
IX.1.1. Funcional Generadora de la Partición.	129
IX.1.2. Partición de la Relación Funcional.	132
IX.2. Resultados Numéricos. Discusión.	136



## Indice

## Página.

### CAPITULO X: TEORIA DE LA VALENCIA EXTENDIDA: ANALISIS

#### POBLACIONAL ESTADISTICO DE 2do. ORDEN:

#### CASO SCF DE CAPA CERRADA.

X.1. Introducción y significado físico de $\hat{D}_2$ .	147
X.2. Teoría de la Partición de 2do. orden.	151
X.3. Discusión y resultados numéricos.	161

### CAPITULO XI: APLICACIONES A SISTEMAS MOLECULARES

#### REACTIVOS.

XI.1. Rotación del Grupo $\text{NH}_2$ en la molécula ionizada de Amidino.	168
1.1. Detalles del cálculo y conformaciones de equilibrio y transición.	168
1.2. Evolución de la densidad electrónica.	170
XI.2. Isomerización $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .	181
2.1. Detalles del cálculo y conformaciones de equilibrio y transición.	181
2.2. Evolución de la densidad electrónica.	181
XI.3. Isomerización $\text{FCN} \rightleftharpoons \text{CNF}$ .	191
3.1. Detalles del cálculo y conformaciones geométricas.	191
3.2. Evolución de la densidad electrónica.	194
XI.4. Reacción bimolecular de formación del formaldehído: $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}$	199
4.1. Detalles del cálculo y conformaciones geométricas.	199

## Indice

	<u>Página</u>
4.2. Evolución de la densidad electrónica.	204
XI.5. Reacción bimolecular $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	210
5.1. Detalles del cálculo y conformaciones geométricas.	210
5.2. Evolución de la densidad electrónica.	214
XI.6. Reacción bimolecular con número impar de electrones. Tratamiento UHF: $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	224
6.1. Detalles del cálculo y conformaciones geométricas.	224
6.2. Evolución de la distribución electrónica.	226
<u>CAPITULO XII: CONCLUSIONES.</u>	
XII.1. Conclusiones generales de la teoría.	235
XII.2. Conclusiones de las aplicaciones.	237
XII.3. Sugerencias.	238
<u>AGRADECIMIENTOS.</u>	240
<u>BIBLIOGRAFIA.</u>	241



## Resumen

Se utiliza el operador estadístico o densidad reducido de orden  $q$  como herramienta matemática para generar rigurosamente y de forma absolutamente general, una serie de posibles análisis poblacionales, para las densidades de carga asociadas con los electrones ( $q = 1$ ), "parones" ( $q = 2$ ) y, en el caso más general,  $q$ -ones.

En todos los casos anteriores, es posible definir un análisis poblacional lineal y otro no-lineal (en este trabajo, en particular, desarrollamos el que denominamos estadístico), de acuerdo a la funcional generadora que actúa sobre el operador densidad. Si  $q = 1$ , el análisis lineal reobtiene la conocida partición de Mulliken, aunque a partir de un punto de vista distinto al original. Una particular elección de la funcional generadora, en el caso no-lineal, nos conduce a una partición del tipo de Armstrong, Perkins y Stewart, pero ahora estamos en condiciones de dar expresiones explícitas para las funciones de onda más generales del tipo MC-SCF y CI. Se definen expresiones de la valencia atómica, el grado de ligadura biatómico (multiplicidad de la unión), que reproducen los valores clásicos, aun cuando éstos no pueden anticiparse.

En el caso  $q = 2$ , el análisis lineal nos conduce a la generalización de la partición de la densidad de parones, debido a K. Ruedenberg. El análisis no-lineal es un camino completamente novedoso de particionar la densidad parónica, y permite la definición de nuevas magnitudes. Para este caso, presentamos expresiones explícitas sólo para el formalismo SCF de capa cerrada.

Finalmente, además de los resultados numéricos sobre sistemas moleculares aislados, se presenta una amplia gama de sistemas reactivos, donde se muestra la bondad del análisis poblacional estadístico para explicar y describir el mecanismo de reordenamiento de la nube electrónica durante dicha reacción.

Además se presentan las conclusiones en forma explícita sobre la teoría en general y algunas sobre casos particulares que ayudan a proponer líneas de investigación para el futuro.

### LISTA DE LAMINAS

Lámina N°1: Esquema de cálculo SCF con algoritmo de convergencia.  
Flujo de la información.

Lámina N°2: Diagrama de flujo del algoritmo de Pulay, implementado  
en el método PRDDO.

Lámina N°3: Diagrama de bloque del flujo de la información en el  
Algoritmo del Tránsito Sincrónico.

### LISTA DE TABLAS

Tabla I: Poblaciones inactivas, activas y de promoción estadística en el modelo SCF de capa cerrada.

Tabla II: Resultados de las magnitudes SPA para funciones de onda UHF.

Tabla III: Moléculas, número de configuraciones spin-adaptadas y  $\Delta E_{\text{corr}}$ .

Tabla IV: Análisis Poblacional Estadístico de 1er. Orden: Formalismo CI.

Tabla V: Análisis Poblacional Estadístico de Primer Orden: SCF de capa cerrada.

Tabla VI: Análisis Poblacional Estadístico de 2do. orden: modelo SCF de capa cerrada.

## LISTA DE FIGURAS

Figura I: Esquema de la interpenetración de densidades atómicas entre tres centros.

Figura II: Sistemas moleculares reactivos: estructura esquemática  
a) Amidino ionizada, b) molécula de formaldehído.

Figura III: Conformaciones geométricas de la molécula de amidino ionizada: a) conformación de equilibrio, y b) conformación de transición.

Figura IV: Barrera de potencial para la rotación del amidino:

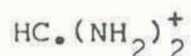


Figura V: Esquema de la distribución electrónica de la rotación del amidino ionizado: a) conformación inicial, b) conformación de transición.

Figura VI: Grados de ligadura  $B_{\text{CN}}$  y valencias.

Figura VII: Poblaciones inactivas y activas.

Figura VIII: Grado de ligadura  $\text{N} \dots \text{N}$ .

Figura IX: Cargas atómicas.

Figura X: Entropía contenida en la distribución electrónica del amidino ionizado en la rotación.

Figura XI: Contribuciones dipolares atómicas y por ligadura en la molécula de amidino ionizada.

Figura XII.a: Conformaciones geométricas de la reacción  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .  
a) Conformación inicial (I); b) Conformación de transición; c) Conformación final (II).



Figura XII.b: Barrera de potencial asociada a la reacción de isomerización  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XIII: Esquema de la evolución de la densidad electrónica en la isomerización  $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XIV: Variación de las valencias atómicas en la reacción isomérica  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XV: Variación de las multiplicidades estadísticas en la reacción  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XVI: Poblaciones globales ( $N_A$ ) e inactivas ( $Q_A$ ) en la isomerización  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XVII.a: Variación de la información media o entropía de la distribución electrónica durante la reacción  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XVII.b: Contribuciones dipolares durante la isomerización  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

Figura XVIII: Conformaciones geométricas de la reacción de isomerización  $\text{NCF} \rightleftharpoons \text{FNC}$ . a) Conformación inicial (FNC); b) Conformación de transición y c) Conformación final (NCF).

Figura XIX: Barrera de potencial asociada a la isomerización  $\text{FNC} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .

Figura XX: Esquema de la evolución de la distribución electrónica en la reacción  $\text{FNC} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .



Figura XXI.a: Valencias y multiplicidades estadísticas durante la isomerización  $\text{CNF} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .

Figura XXI.b: Cargas en los átomos durante la reacción  $\text{FCN} \rightleftharpoons \text{CNF}$ .

Figura XXII: Variación de entropía durante la isomerización  $\text{CNF} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .

Figura XXIII: Contribuciones dipolares atómicas y de las ligaduras durante la isomerización  $\text{CNF} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .

Figura XXIV: Conformaciones geométricas del reordenamiento asociado a la formación del formaldehído. a) Conformación inicial; b) Conformación de transición y c) conformación final.

Figura XXV: Barrera de potencial asociada al reordenamiento  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

Figura XXVI: Evolución de la densidad electrónica de la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ ,

Figura XXVII: Variación de las multiplicidades estadísticas durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

Figura XXVIII: Poblaciones inactivas y de promoción durante la evolución electrónica  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

Figura XXIX: Variación de las valencias y valencias libres durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

Figura XXX: Variación de la entropía o información media de la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

Figura XXXI: Contribuciones al momento dipolar, atómicas y por ligadura (en módulos), durante el reordenamiento  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

Figura XXXII: Conformaciones geométricas optimizadas en la reacción  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Figura XXXIII: Barrera de potencial asociada al reordenamiento  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Figura XXXIV: Esquema de la evolución de la distribución electrónica en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Figura XXXV: Variación de la información media durante la reacción  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

Figura XXXVI: Contribuciones dipolares atómicas y de ligadura durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

Figura XXXVII: Variación de las multiplicidades de las ligaduras en el reordenamiento  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

Figura XXXVIII: Variación de las valencias y valencias libres en la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

Figura XXXIX: Cargas atómicas y poblaciones inactivas en la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

Figura XL: Conformaciones geométricas en la reacción  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

Figura XLI: Barrera de potencial asociada al reordenamiento  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

Figura XLII: Esquema de las distribuciones electrónicas en los estados inicial, de transición y final.

Figura XLIII: Variación de las multiplicidades estadísticas durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

Figura XLIV: Valencias y valencias libres durante el reordenamiento  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

Figura XLV: Poblaciones inactivas y cargas atómicas durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

Figura XLVI: Contribuciones dipolares atómicas y de las ligaduras durante la reacción  $\text{HO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

## INTRODUCCION

El estudio de sistemas moleculares, enfrenta el problema de muchos electrones. Se aceptan como muy eficaces los modelos de Hartree-Fock, ya que han aportado una importante contribución a la física atómica, molecular y del estado sólido, además de las aplicaciones al estudio de núcleos. No obstante, los mismos carecen de una propiedad crucial para el estudio de ciertos fenómenos: la energía de correlación electrónica. Esto se recupera mediante la formulación de los modelos post-Hartree-Fock: CI ("configuration interaction") y MC-SCF ("multiconfigurational self-consistent field") que permiten incorporar la correlación perdida.

El objetivo de nuestro trabajo es el estudio detallado de uno de esos fenómenos: la teoría cuántica de la ligadura entre átomos. (asociación atómica o unión química) y sus aplicaciones a sistemas moleculares no reactivos y reactivos, es decir, moléculas aisladas y evolución de la distribución electrónica frente a reordenamientos nucleares o sea reacciones químicas, lo cual permitirá observar los mecanismos microscópicos de dichos reordenamientos.

Este estudio involucra fundamentalmente lo que denominaremos análisis poblacional.

Desde un punto de vista general, un análisis poblacional puede definirse como la determinación de la población de partículas o quasi-partículas de una distribución en un sistema que los contiene como componentes.

Como hemos mencionado, los sistemas que nos ocupan son

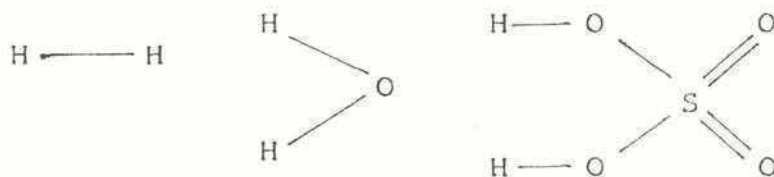


los super-sistemas moleculares (asociación de moléculas) y moléculas aisladas en el marco de la teoría cuántica, y sus componentes, los electrones (partículas), los parones (quasi-partículas formadas por un par de electrones), etc.

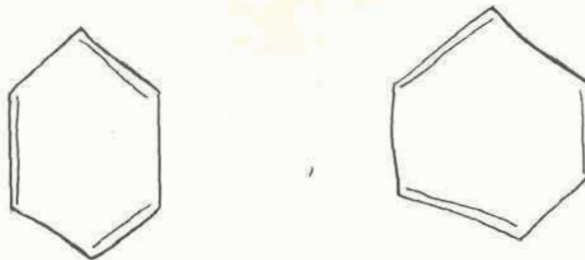
No obstante la naturaleza cuántica de estos sistemas, la química estructural clásica desarrolló un gigantesco y excepcional modelo de ellos, a partir de los resultados experimentales y la intuición. Este modelo simple, pero poderoso, nos permitió hasta la tercera década de este siglo manejarnos con conceptos tales como multiplicidades de las ligaduras, valencias y cargas atómicas en términos intuitivos. Estos conceptos son el basamento de la teoría de la valencia, lo cual abrió el campo de investigación de los mecanismos de reacción mediante el estudio de la distribución electrónica molecular.

Las etapas básicas de este desarrollo fueron:

- i) Dalton: ley de las proporciones múltiples. Esta ley sentó las bases del concepto moderno de "átomo" y "molécula".
- ii) Berzelius: introducción de la notación simbólica como  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$  etc. Esto hizo posible el concepto de valencia.
- iii) Keulé y otros, desarrollaron el concepto de "unión química" y la formulación estructural de las moléculas:



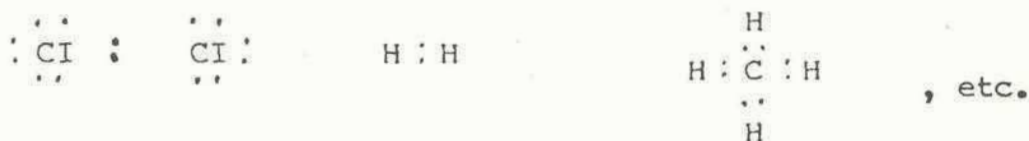
o, para el benceno



iv) van't Hoff y otros interpretaron las fórmulas estructurales como ordenamientos de los átomos en el espacio, desarrollando así la "estereo-química".

Y como última etapa de la teoría clásica se puede mencionar:

v) Lewis y Langmuir: quienes propusieron la hipótesis que la ligadura química se debía al apareamiento de electrones. Esto admite la representación electrónica de la valencia: teoría electrónica de la valencia.



El alcance de esta teoría está claramente limitado pues, por un lado, es necesario para un estudio más profundo, un mayor conocimiento de la estructura interna molecular, es decir, cargas atómicas y ligaduras para relacionarlas con la reactividad de un átomo o super-sistema. Y por otro lado, la necesidad de poner a la teoría de la valencia en un formalismo que dé respuesta, no sólo cualitativa, sino también cuantitativa, y nos permita unificar los diversos tipos de ligadura como así su naturaleza.



Por lo tanto, mediante el modelo de Hartree-Fock-Roothaan [5], fue posible una muy buena aproximación a este objetivo.

Hemos mencionado como nuestro principal objetivo el estudio de la ligadura química. Este, se propone obtener un modelo riguroso y moderno del concepto de valencia y de la unión, por medio del formalismo estadístico y cuántico con el propósito de revelar su verdadera naturaleza y hacer predicciones cuantitativas.

La herramienta matemática idónea para describir la distribución electrónica es el operador estadístico. Por lo tanto, nuestro modelo de la teoría de la valencia y las propiedades ligantes de los átomos en las moléculas, está basado en las propiedades y significado físico de este operador. Más aún, la teoría de la valencia es un caso particular, de una más general basada en la distribución de  $q$ -ones ( $q = 1$ , partículas,  $q = 2$ , pares,  $q = 3$ , ... etc).

En este tratamiento riguroso observaremos que los conceptos de origen cuántico, no entran en conflicto o en oposición con los clásicos, sino que los corrigen, confirman y complementan, a tal extremo de poder explicar clara y sencillamente situaciones que no se podían describir satisfactoriamente con el modelo clásico.

Es por ello que físicamente queda demostrado en forma rigurosa, que la clasificación de las ligaduras en: iónica, covalente, puente de hidrógeno, unión monoelectrónica ("one electron bond"), metálica, de coordinación etc. son sólo distintas formas de la distribución electrónica.

Veamos ahora, brevemente, el estado de esta teoría hasta el presente.

Las ideas clásicas modernas de la teoría de la valencia trataron de explicar los fenómenos de ligadura por medio de modelos semi-clásicos, pero sus resultados fueron incorrectos, debido a la naturaleza cuántica de la ligadura química.

El primer intento de corregir esta falla fue desarrollado por Wiberg [41], quien propuso una función de los elementos de la matriz de "cargas y órdenes de unión" [4], que define la valencia de un átomo en sentido cuántico:

$$v_{\mu} = \sum_{\nu} |P_{\mu\nu}|^2 = 2 P_{\mu\mu} - |P_{\mu\mu}|^2 \quad (1)$$

donde  $\{P_{\mu\nu}\}$  son los elementos de dicha matriz. De aquí y asumiendo la interpretación física de los elementos diagonales  $P_{\mu\mu}$  como la población del orbital atómico  $\mu$ -ésimo ( $\mu$ -AO), es posible establecer lo siguiente: si  $P_{\mu\mu} = 1$ , el orbital está parcialmente ocupado, luego  $v_{\mu} = 1$ , pero si  $P_{\mu\mu} = 2$  ó  $0$ , ocupado totalmente o vacío,  $v_{\mu} = 0$ . Luego, la suma sobre todos los orbitales atómicos pertenecientes a un mismo átomo, poseen contribución si y sólo si  $v_{\mu} \neq 0$ , o sea el caso en que el orbital está parcialmente ocupado. Esto resume la idea clásica de la valencia. Entonces, la valencia del átomo A es:

$$v_A = \sum_{\mu \in A} v_{\mu} \quad (2a)$$

$$v_A = \sum_{\mu \in A} \left[ 2 P_{\mu\mu} - |P_{\mu\mu}|^2 \right] \quad (2b)$$

Esta definición posee un comportamiento incorrecto debido a que las contribuciones a  $V_A$  son válidas si  $V_\mu = 0, 1$  ó  $2$ , pero en mecánica cuántica los elementos de la matriz  $P$  no son enteros sino fraccionarios en general entre  $0$  y  $2$ . Entonces, esta definición debió ser generalizada, teniendo en cuenta los elementos extradiagonales entre orbitales del mismo átomo.

Armstrong et al. [27] propusieron una definición más general a partir de un punto de vista heurístico, la cual evidentemente corrige la falla de la anterior.

$$V_A = 2 \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} - \sum_{\mu, \nu \in A} |P_{\mu\nu}|^2 \quad (3)$$

Aún más, definieron tres cantidades fundamentales en el formalismo semiempírico de capa cerrada, que si bien estaban restringidas a ése, fueron de gran importancia en la teoría actual de la valencia. Estas son:

a. Grado de ligadura entre átomos A y B (multiplicidad en la unión)

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |P_{\mu\nu}|^2 \quad (4a)$$

b. Población atómica:  $B_{AA}/2$  (4b)

En ese formalismo, definieron la valencia como

$$V_A = \sum_{B(\neq A)} B_{AB} \quad (4c)$$



donde la valencia intuitivamente es la suma de las multiplicidades de las uniones del átomo A con el resto de los átomos.

El carácter heurístico de este modelo y su reducida aplicabilidad ha sido el punto de referencia y partida para la extensión y formalización de esta teoría y aplicación a modelos *ab initio* con y sin correlación electrónica. En todos los casos, el acuerdo con los resultados experimentales es excelente.

En el Capítulo I, se fundamenta la elección del operador hamiltoniano con las interacciones básicas a utilizarse en este estudio. El Capítulo II describe someramente los modelos que generan las hipersuperficies de potencial, sus significados físicos y la solución de dichos modelos.

El tercer Capítulo trata la forma de generar caminos sobre las hipersuperficies, asociadas a los sistemas reactivos que luego se utilizarán como ejemplo para aplicar la teoría de la ligadura y el algoritmo del Tránsito Sincrónico que se utilizó en este trabajo.

El Capítulo IV describe dos algoritmos básicos: uno referido a la implementación computacional de un acelerador de convergencia en el cálculo autoconsistente de las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, realizado completamente en este trabajo. El otro muestra someramente el flujo de información en el algoritmo del Tránsito Sincrónico y las modificaciones que fue necesario hacerle para poder utilizarlo en este contexto.

En el Capítulo V se describen algunos métodos para extraer información de la función de onda electrónica molecular:

a. Análisis poblacional de Mulliken; b. el análisis de Armstrong, Perkins y Stewart (APS) que hemos mencionado y c. el cálculo del momento dipolar que será utilizado en las aplicaciones a sistemas reactivos.

El Capítulo VI nos introduce a la teoría de operadores estadísticos reducidos de orden  $q$ :  $\hat{D}_q$ , el cual como hemos puntualizado es la herramienta de nuestro análisis. Además de enumerar y explicar las propiedades fundamentales del mismo, los apartados VI.3 y VI.4 fueron realizados íntegramente en este trabajo.

El Capítulo VII comienza con los correspondientes desarrollos que fundamentarán el presente trabajo de tesis. En éste se plantean las hipótesis generales que debe cumplir toda partición de la densidad de  $q$ -ones, para ser un análisis poblacional. Le da una clasificación y se proponen las correspondientes extensiones a las ya conocidas.

En el Capítulo VIII el particular análisis poblacional no lineal estadístico de primer orden se formula explícitamente en el formalismo de la función de onda de capa cerrada. Se prueba que el análisis APS posee un basamento teórico no conocido hasta aquí. Se obtienen resultados numéricos, se definen nuevas magnitudes y se discuten los rangos de validez. Además, se extiende a la función de onda de Hartree-Fock-Roothaan irrestricta (UHF), hecho que corrige anteriores intentos [31,51] y se los muestra numéricamente. Este análisis incluye toda la teoría de la valencia.

El Capítulo IX extiende lo anterior al formalismo de interacción de configuraciones. Corrige y amplía, teórica y numéri-

camente el intento anterior, también de nuestro grupo [32] .

El Capítulo X hace una extensión del formalismo de partición estadística para el caso de 2do. orden ( $q = 2$ ), en el formalismo de capa cerrada. Se muestran los significados físicos y resultados numéricos. Comienza con esto la teoría de la valencia generalizada, extendida o teoría de la cuasivalencia.

El Capítulo XI se dedica por completo a la ejemplificación de la teoría de la ligadura, como herramienta válida para dar la imagen cuali-cuantitativa de los reordenamientos moleculares. Se tratan rotaciones, isomerizaciones y reacciones bimoleculares. Se analizan las magnitudes de mayor importancia y se muestran las variaciones de las mismas a lo largo del camino de reacción.

Por último, el Capítulo XII enumera en forma compacta y general las principales conclusiones.



CAPITULO I

## CAPITULO I: EL PROBLEMA MULTIELECTRONICO.

Uno de los problemas más interesantes de la Física Molecular Cuántica es comprender qué ocurre durante una reacción química. A través de estudios cinéticos se pueden investigar los efectos de la concentración, temperatura, cambios en la presión, sobre la constante de equilibrio y es posible deducir un mecanismo de reacción que sea consistente con los datos experimentales. Este mecanismo se refiere a una secuencia de reacciones elementales y no a los detalles del reordenamiento de los núcleos y electrones. Aun con los estudios de haces moleculares, sólo se puede estimar la probabilidad que una determinada reacción ocurra en función de las energías de las moléculas reaccionantes, pero tampoco es capaz de obtener los detalles de la reacción.

El hecho de que una reacción química sea un conjunto de rupturas y formaciones particulares de unión entre átomos hace necesario que, para poder acceder a esta información detallada nos enfrentemos a dos interrogantes básicos sobre los cuales descansa todo este problema: i) la construcción o generación del camino de reacción; ii) la naturaleza física de la unión química y la valencia, es decir, poner dentro de un marco cuali-cuantitativo la distribución de partículas (electrones) en las moléculas, reordenamiento de los núcleos y la nube electrónica.

El presente trabajo versará principalmente sobre el segundo de estos puntos utilizando al primero como una herramienta.

Para explicar esos detalles del mecanismo de reacción, entiéndese la ruptura y formación de uniones o más generalmente

redistribución de la nube electrónica, como así la naturaleza de las mismas, es necesario formular un modelo matemático que presente al sistema. En el marco de la física cuántica la base de dicho modelo es la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

que en principio permitirá explicar y predecir el cambio químico. Nótese que la expresión (I.1) nos provee los estados estacionarios, pues es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, y estos estados son los estados que estudiaremos, ya sea en moléculas aisladas como en reacciones moleculares.

Esta ecuación es una ecuación diferencial en  $3(N+M)$  dimensiones ( $N+M$  número total de electrones ( $N$ ) y núcleos ( $M$ )). Es prácticamente no resoluble aún con métodos numéricos, salvo para casos de muy pocas partículas, por lo tanto es necesario modificar el modelo con varias aproximaciones.

### I.1. El Operador Hamiltoniano: $\hat{H}$

Obviamente el operador hamiltoniano debe poseer la información sobre las interacciones que ocurren en estos sistemas que vamos a estudiar: moléculas y supersistemas moleculares reaccionantes.

Para el mencionado estudio de la naturaleza y detalles de la unión química y su posterior aplicación a sistemas reactivos, elegiremos para nuestro modelo un hamiltoniano puramente electrostático, es decir sin interacciones magnéticas ni términos relati-



vistas. Estos son perturbativos al primero y no poseen influencia de importancia en la comprensión de los fenómenos a estudiar [1].

Entonces sea:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}(\underline{x}, \underline{R}) \quad (I.2)$$

donde  $\hat{T}_N$  y  $\hat{T}_e$  representan los términos de energía cinética de los M núcleos y los N electrones respectivamente y  $V(\underline{x}, \underline{R})$  el potencial de interacción entre núcleos-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón. La notación  $\underline{x}$  y  $\underline{R}$  representan el conjunto de coordenadas de los N electrones y los M núcleos, respectivamente.

Antes de escribir  $\hat{H}$  en forma explícita, permítasenos introducir otra aproximación que apunta a hacer soluble la ecuación (I.1): la separación del movimiento electrónico y nuclear.

Un sistema molecular consiste, como ya lo habíamos definido, de núcleos y electrones. Cada conjunto constituye un sub-sistema que puede ser desacoplado aproximadamente el uno del otro. Notemos por  $\Psi(\underline{x}, \underline{R})$  la función de onda de todo el sistema.

Con el propósito de simplificar la solución de la ecuación (I.1) introducimos la aproximación adiabática [2], donde se considera que los electrones ajustan su movimiento instantáneamente al movimiento de los núcleos. Esto es comúnmente justificable, dado que los núcleos son mucho más masivos que los electrones. Esto se expresa matemáticamente:

$$\Psi_i(\underline{x}, \underline{R}) \simeq \Phi_i^{el}(\underline{x}, \underline{R}) \chi_i^{nucl}(\underline{R}) \quad (I.2)$$



donde en esta aproximación los dos movimientos están desacoplados. La ecuación de Schrödinger (I.1) se desacopla en dos ecuaciones de autovalores:

$$\left\{ \hat{T}_e + \hat{V}(x, R) + \frac{1}{\chi_i^{\text{nucl}}(R)} \hat{L} \chi_i^{\text{nucl}}(R) \right\} \phi_i^{\text{el}}(x, R) = \epsilon_i^{\text{el}}(R) \phi_i^{\text{el}}(x, R) \quad (\text{I.3a})$$

$$\text{y} \quad \left[ \hat{T}_N + \epsilon_i^{\text{el}}(R) \right] \chi_i^{\text{nucl}}(R) = E_i^{\text{tot}} \chi_i^{\text{nucl}}(R) \quad (\text{I.3b})$$

$$\text{donde} \quad \hat{L} \phi_i^{\text{el}} \chi_i^{\text{nucl}} = \hat{T}_N \phi_i^{\text{el}} \chi_i^{\text{nucl}} - \phi_i^{\text{el}} \hat{T}_N \chi_i^{\text{nucl}}$$

La ecuación electrónica se resuelve fijando las coordenadas nucleares, y a cada valor  $R$  se le asocia una solución de (I.3a).  $\phi_i$  pertenece al espacio de Hilbert  $L^2_x$  y depende paramétricamente de  $R$ , y  $\chi_i \in L^2_R$ . Esto genera un concepto fundamental en la física molecular: las hipersuperficies de energía potencial  $\epsilon_i^{\text{el}}(R)$ . De (I.3b) se puede observar que actúa como un término de energía potencial para el movimiento nuclear.

El operador de la ecuación (I.3a) se denomina hamiltoniano electrónico ( $\hat{\mathcal{H}}^{\text{el}}$ ) y el operador en (I.3b) hamiltoniano nuclear ( $\hat{\mathcal{H}}^{\text{nucl}}$ ).

Esta aproximación tiene validez cuando no se esté cerca de un cruce de las superficies o curvas de los distintos estados

electrónicos  $\Phi_i$  posibles.

A pesar que no hacemos uso de ello, vemos que la aproximación no adiabática [2] admite función de onda del tipo

$$\tilde{\Psi}(\tilde{x}, \tilde{R}) = \sum_{i=1}^m \Phi_i^{\text{el}}(\tilde{x}, \tilde{R}) \chi_i^{\text{nuc}}(\tilde{R}) \quad (\text{I.4})$$

donde m puede ser el grado de degeneración de la energía electrónica  $\epsilon^{\text{el}}(\tilde{R}_0)$  en algún punto  $\tilde{R}_0$  de la hipersuperficie o mayor.

La solución del tipo (I.4) para la ecuación de Schrödinger nos conduce a la ecuación nuclear de movimiento:

$$\left\{ \hat{T}_N + \hat{\epsilon}_i^{\text{el}}(\tilde{R}) - E_i \right\} \chi_i(\tilde{R}) = \sum_{j=1}^m A_{ij} \chi_j(\tilde{R}) \quad (\text{I.5})$$

donde  $A_{ij}$  son los elementos de matriz de  $\hat{L}$  con respecto a la base  $\left\{ \Phi_i^{\text{el}} \right\}$ . Aquí se observa que los movimientos electrónico y nuclear están acoplados, se pierde la simplicidad de la aproximación adiabática y no es posible visualizar a los núcleos en una hipersuperficie de potencial. Los  $A_{ij}$  significan, desde un punto de vista físico, el grado de acoplamiento entre los estados electrónicos  $\Phi_j$  del sistema.

Por último para fijar la idea de nuestra aproximación básica en todo lo que sigue digamos que: a) si sólo los  $A_{ii}$  son no nulos, recuperamos la aproximación adiabática [2]; y b) si en (I.5) los  $A_{ij}$  son todos nulos o los podemos despreciar, obtenemos

lo que nosotros denominaremos la aproximación de Born-Oppenheimer (BO): la nube electrónica acompaña al movimiento nuclear sin distorsionarse por el mismo. Se despreció aquí la energía cinética de los núcleos.

La aproximación B.O. será la fundamentación básica para la elección del hamiltoniano que utilizaremos en todo nuestro trabajo.

Entonces:

$$\hat{H} \longrightarrow \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nucl}$$

donde, en unidades atómicas

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= \hat{T}_e + \hat{V}_e(\underline{x}, \underline{R}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \end{aligned} \quad (1.6a)$$

$$y \quad \hat{H}_{nucl} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (1.6b)$$

Donde  $\nabla_i^2$  es el operador laplaciano en las coordenadas del i-ésimo electrón,  $R_{Ai}$  la distancia  $|\underline{R}_A - \underline{r}_i|$  núcleo A electrón i y los  $Z_A$  son los números atómicos de los núcleos.

El hamiltoniano electrónico se compone de las energías cinéticas de los electrones, los términos de atracción núcleo-electrón y los de repulsión electrón-electrón [3]. El hamiltoniano

nuclear en B.O. se reduce a una constante que es la energía de interacción repulsiva núcleo-núcleo ya que la energía cinética de los núcleos ha sido despreciada.

De lo anterior se deduce que las ecuaciones de nuestro modelo serán: [3]

$$\hat{H}^{el} \bar{\Phi}_i^{el} = \epsilon_i^{el} (R) \bar{\Phi}_i^{el} \quad (I.7a)$$

$$E^{tot} = \epsilon_i^{el} (R) + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (I.7b)$$

## I.2 Sumario:

El modelo a resolver consta de varias aproximaciones, ellas son:

1. Se resuelven para estados estacionarios. Esto indica que el tiempo no será una variable de nuestro estudio: característica estática.
2. Sólo se tienen en cuenta interacciones de naturaleza electrostática entre las partículas.
3. Se consideran los núcleos con energía cinética muy inferior al resto de las contribuciones energéticas, de modo que ella es despreciable: aproximación de Born-Oppenheimer.

Con estas aproximaciones, podemos ahora encarar la solución de la ecuación: (I.7a).



CAPITULO II

## CAPITULO II: MODELOS QUE GENERAN HIPERSUPERFICIES DE POTENCIAL.

### I. Planteo del Problema.

La ecuación original (I.1) es una ecuación diferencial en derivadas parciales de  $3(N+M)$  variables, que mediante las aproximaciones puntualizadas en el Capítulo I, ha sido transformada en la ecuación (I.7a) que se redujo a una ecuación de  $3N$  variables, es decir, las variables electrónicas  $\{\underline{x}\}$ , siendo las coordenadas nucleares  $\{\underline{R}\}$  causantes sólo de una dependencia paramétrica.

La función de onda buscada se expresa en términos de las  $3N$  variables electrónicas  $\{\underline{x} = \underline{r}, \underline{s}\}$ , donde  $\underline{r}$  es la posición y  $\underline{s}$  la coordenada de spin:

$$\tilde{\Psi} = \Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) \quad (\text{II.1})$$

siendo esta función de onda denominada función de onda de muchos electrones o multieletrónica.

El término de repulsión interelectrónica en (I.6a) hace imposible que la solución (II.1) sea separable en producto de funciones de una variable, es decir, la solución es no separable. Tampoco es un término despreciable, sino fundamental en la estructura electrónica. Luego, esto dificulta la solución pues al no ser separable, no podemos hallar una solución analítica exacta.

El basamento de todos los modelos o aproximaciones a la función de onda exacta es la minimización del valor medio del  $\hat{H}^{\text{el}}$ , es decir la energía electrónica  $\mathcal{E}^{\text{el}}$ .

Ahora, veremos los caminos que nos llevan a las soluciones alternativas debido al grado de aproximación requerido, por medio

la expresión

$$\epsilon^{el} = \langle \bar{\Psi} | \hat{H}^{el} | \Psi \rangle \quad (II.2)$$

donde la función de onda se supone normalizada.

Encontrar valores que hagan mínima la función  $\epsilon^{el}$  de acuerdo a la aproximación utilizada en la construcción de  $\Psi$ , es lo que se necesita hallar.

El hamiltoniano nuclear no es necesario utilizarlo pues sólo nos provee una constante de acuerdo a la aproximación B-O que se suma a la  $\epsilon^{el}$  como en (I.7b), para obtener la energía total.

El teorema variacional aplicado a (II.2) con la restricción de normalización para  $\Psi$ , nos provee un límite superior a la energía verdadera [3] .

Para usar el mencionado teorema se debe expresar la función de onda total (II.1) en términos de funciones ajustables.

## II. Modelo de Hartree-Fock. [3,4] .

Este modelo supone que los electrones se mueven independientemente el uno del otro, luego la función de onda  $\Psi$  se expresa como producto de las funciones de onda individuales denominadas spin-orbitales moleculares (MSO) y a su vez cada uno de ellos es producto de un orbital molecular o espacial  $\psi_i(MO)$  por uno de spin  $\alpha$  ó  $\beta$  . Si el término mencionado en el apartado I, como causante de la no separabilidad de la solución no existiese, esta solución sería exacta, pero entonces es una aproximación: la aproximación de Hartree-Fock.

1. Modelo de Hartree-Fock de capa cerrada [3,4].

El término capa cerrada indica que el número de electrones del sistema debe ser par, para que cada orbital molecular pueda alojar dos electrones ó bien cada spin-orbital a uno solo, de acuerdo al Principio de Pauli. Es decir, la función espacial se repite dos veces en la función de onda, diferenciándose por la función de spin que la acompaña. Luego la cantidad de electrones con spin  $\alpha$  es igual a la cantidad con spin  $\beta$ . Así, de acuerdo con esto, la función de onda total se expresa teniendo en cuenta las condiciones de simetría adecuadas (Pauli), como un determinante de Slater.

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \dots & \varphi_1(N) \beta(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(1) \alpha(1) & \dots & \varphi_n(N) \beta(N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.2})$$

donde  $(\sqrt{N!})^{-1}$  es el factor de normalización y  $n = N/2$  el número de orbitales moleculares (MO) ocupados.

Mediante esta función de onda, se obtiene:

$$\epsilon^{\text{el}} = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.3})$$

donde



$$\hat{H}^{\text{core}} = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\underline{r}_A - \underline{r}_k|} \equiv h_k$$

$$\epsilon_i = \int \varphi_i^*(\underline{r}) \hat{H}^{\text{core}} \varphi_i(\underline{r}) d\tau \quad (\text{energías orbitales})$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(\underline{r}_1) \varphi_i(\underline{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(\underline{r}_2) \varphi_j(\underline{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

(integrales de Coulomb)

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(\underline{r}_1) \varphi_j(\underline{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^*(\underline{r}_2) \varphi_j(\underline{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

(integrales de intercambio)

La dependencia de spin ha sido integrada pues el hamiltoniano no relativista no depende de los operadores de spin. Las sumas se realizan sobre los orbitales doblemente ocupados. Cada determinante de Slater representa una configuración electrónica del sistema.

Los significados físicos de cada uno de los términos en la ecuación de energía electrónica (II.3) son los siguientes:

- la integral monoeléctronica  $\epsilon_i$  representa la energía de un electrón en un orbital molecular  $\varphi_i$  en el campo de los núcleos "desnudos" y está multiplicada por 2, dado que hay dos electrones en cada orbital.
- la integral bielectrónica  $J_{ij}$  representa la interacción de las

distribuciones de carga  $\varphi_i^* \varphi_i$  y  $\varphi_j^* \varphi_j$ . Está multiplicado por un factor 4 pues hay 2 pares de electrones que contribuyen a ella. Para dos electrones en el mismo orbital hay claramente sólo un término ( $J_{ii}$ ).

- las integrales  $K_{ij}$  aparecen con signo negativo y reducen la energía de interacción entre electrones con spin paralelo en distintos orbitales. Esto es una consecuencia del principio de antisimetrización y refleja la estabilización debida a la única energía de correlación que retiene el modelo de Hartree-Fock: la correlación de spin.

La aproximación de Hartree-Fock, como dijimos, asume la función de onda como un único determinante de Slater, que será una muy buena representación para el estado fundamental de capa cerrada.

Mediante el teorema variacional, con la condición de que los orbitales se mantengan ortogonales, la mejor función de onda en el sentido variacional se obtiene de las ecuaciones:

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.4})$$

donde:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (\text{II.5})$$

donde

$$\hat{J}_j(1) \varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \right] \varphi_i(1) : \text{operador de Coulomb.}$$

$$\hat{K}_j(1) \varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\tau_2 \right] \varphi_j(1) : \text{operador de intercambio.}$$

obsérvese el carácter local de  $\hat{J}_j$ , pues sólo depende de los otros orbitales y no del que se le aplica. En cambio  $\hat{K}_j$  es un operador no local pues depende de la distribución de  $\psi_i$  en todo el espacio.

$\hat{F}$  es el operador de Fock y las ecuaciones (II.4) se denominan ecuaciones de Hartree-Fock. Los orbitales que se obtienen son los mejores posibles en la aproximación unideterminantal. Se puede observar que cada orbital depende de los otros a través de los operadores  $\hat{J}$  y  $\hat{K}$  de (II.5) y deben ser resueltas mediante un procedimiento iterativo. Constituyen un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales no lineales acopladas, que deben ser resueltas numéricamente, pero esto es posible solamente para pequeños sistemas.

Roothaan desarrolló una aproximación por medio de la cual se intentó dar solución al problema expresando cada orbital como una combinación de un conjunto de orbitales atómicos (AO) [5], conocidas a priori.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\text{II.6})$$

donde  $c_{\mu i}$  son los coeficientes que relacionan los orbitales atómicos  $\phi_{\mu}$  con los  $\psi_i$ . Esto es conocido con el nombre de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLAO o en inglés LCAO), con ello se obtienen las expresiones:

$$\epsilon^{\text{el}} = \sum_{\mu\nu} p_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} p_{\lambda\sigma} p_{\mu\nu} \left[ (\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda/\nu\sigma) \right] \quad (\text{II.7})$$

donde

$$p_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (\text{matriz de carga y órdenes de unión}) \quad (\text{II.8})$$



$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int \phi_{\mu}^*(1) \hat{H}^{\text{core}} \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{II.9})$$

hamiltoniano mono-  
electrónico de "carozo"

y

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.10})$$

integrales bielectrónicas de  
repulsión.

y en vez de minimizar la energía respecto de la variación orbital los coeficientes son optimizados para obtener la energía más baja con las restricciones de mantener los MO ortonormales. Esto nos proporciona las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (\text{II.11})$$

donde

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{II.12})$$

y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda/\nu\sigma) \right] \quad (\text{II.13})$$

aquí  $S_{\mu\nu}$  es la integral del traslapamiento o recubrimiento entre los AO  $\phi_{\mu}$  y  $\phi_{\nu}$  y  $F_{\mu\nu}$  es el elemento de matriz asociado al operador de Hartree-Fock.

Estas ecuaciones son más sencillas de resolver que las ecuaciones de Hartree-Fock ya que se han convertido en un conjunto de ecuaciones algebraicas acopladas. En notación matricial se tiene



la ecuación (II.12) que se expresa:

$$F C = S C E \quad (II.14)$$

es un problema de autovalores generalizado por medio de la métrica de las funciones de base ( $S$ ).

Mediante las transformaciones siguientes:

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (II.15a)$$

y  $C' = C S^{1/2} \quad (II.15b)$

el problema se reduce a la forma standard de un problema de autovalores:

$$F' C' = E C' \quad (II.16)$$

Los coeficientes  $C'$  son los que generan orbitales atómicos ortogonalizados (OAO) a partir de los AO y la expresión (II.15b) se denomina ortogonalización de Löwdin [3].

Las ecuaciones (II.16) se denominan ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan y se resuelven en forma sencilla mediante un procedimiento iterativo : campo autoconsistente (SCF-"self-consistent field") [3].

Nótese que la introducción de la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) debería ser de infinitas funciones para que fuese exacto, pero a nivel práctico dicha suma se trunca y ello constituye una aproximación. Al conjunto de funciones centradas en los núcleos  $\{\phi_\mu : \mu = 1, \dots, K\}$  se lo denomina base de la expansión.

Debido a que  $F$  es una matriz de  $K \times K$  (tamaño de la base), se obtienen  $K$  soluciones. Las  $\frac{N}{2}$  primeras son las correspondientes a los orbitales moleculares ocupados y el resto son orbita-

les moleculares con ocupación nula y se denominan orbitales virtuales o vacantes.

Esta base puede estar constituida por cualquier clase de funciones pero deben cumplir dos características importantes para que sean útiles en su elección: i) deben poseer una forma que sea físicamente razonable ya que interpretamos al cuadrado de su norma como una densidad de probabilidad y ii) permitan calcular las integrales en forma sencilla.

Las más comúnmente utilizadas son:

a) Funciones de Slater (STO-Slater type orbitals) cuya forma es

$$A r^{n-1} \exp(-\alpha r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.17})$$

donde A es el factor de normalización, r la distancia del núcleo al electrón, n es el número cuántico principal,  $\alpha$  el exponente orbital y  $Y_{\ell m}$  los armónicos esféricos. Los STO tienen el mismo comportamiento asintótico que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para los átomos hidrogenoides [4] .

A pesar de ello las integrales de tres y cuatro centros no son sencillas de calcular en estas funciones y en muchos otros casos es necesario recurrir a otro tipo de funciones analíticas que permitan evaluarlas; dicho tipo es:

b) Funciones gaussianas (GTO- Gaussian Type Orbitals).

$$\text{GTO} = A x^{\ell} y^m z^n \exp(-\mathcal{J} r^2)$$

donde  $\ell$ , m y n son enteros y  $\mathcal{J}$  el exponente orbital [4] .

Con respecto al truncamiento de la base convendremos que

la más simple se denomina "base mínima" y consiste en las funciones  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  para los átomos de la primera fila y la función  $1s$  para el hidrógeno [3] .

Observemos que en el esquema de Hartree-Fock de capa cerrada, se ha resignado la energía de correlación coulombiana instantánea, reteniendo solamente la correlación en spin debido a la antisimetrización de la función de onda. Además se fuerza a que dos electrones con distinto spin tengan que compartir una distribución espacial dada por el mismo orbital molecular.

Antes de continuar con los modelos más refinados, permítasenos mostrar el esquema de solución autoconsistente [3] . Para ello tengamos en cuenta la ecuación (II.16); con ella debemos hallar  $\mathbb{C}'$  y  $\mathbb{E}$  es decir los autovectores y sus correspondientes autovalores, mediante la diagonalización de  $\mathbb{F}'$ . Entonces, en primera instancia, debemos construir  $\mathbb{F}'$ . Los pasos del proceso son:

1. Especificar una molécula, es decir, un conjunto de coordenadas nucleares  $\{R_A\}$ , números atómicos  $\{Z_A\}$ , número de electrones  $N$  y una base de funciones  $\{\phi_\mu\}$ .
2. Calcular las cantidades  $S_{\mu\nu}$  (II.12),  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  (II.9) y las integrales  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  (II.10). Todos éstos sólo dependen de la geometría molecular y el tipo de núcleos en la molécula y, por lo tanto, una vez calculados no varían en el resto del proceso.
3. Obtener  $S^{-1/2}$  para construir la transformación (II.15b)
4. Dado que  $F_{\mu\nu}$  (II.13) depende de  $P_{\mu\nu}$  (II.8) es decir es función de los coeficientes que deseamos calcular, es necesario elegir una matriz  $P$  para iniciar el cálculo. La elección se hace en forma arbitraria.



5. Con la información de 2. y 4. se construye  $\mathbb{F}$  y de 3. se transforma en  $\mathbb{F}'$ .
6. Diagonalizar  $\mathbb{F}'$  y obtener así  $\mathbb{C}'$  y  $\mathbb{C}$  en (II.16).
7. Con  $\mathbb{C}'$  se obtiene  $\mathbb{C}$  y  $\mathbb{P}$ .
8. Se evalúa cuánto difiere la nueva  $\mathbb{P}$  de la anterior y si cumple con algún criterio preestablecido se puede afirmar que se ha logrado la convergencia, si no, la nueva  $\mathbb{P}$  será el paso inicial para un nuevo ciclo a partir del punto 4.
9. Una vez lograda la convergencia con  $\mathbb{P}$ ,  $\mathbb{F}$ ,  $\mathbb{C}$  y  $\mathbb{C}$  es posible calcular las magnitudes de importancia y los valores medios que se desee.

Obsérvese que la rapidez con que se logra la convergencia en el cálculo autoconsistente depende del mismo sistema y la elección adecuada de la matriz  $\mathbb{P}$  inicial. Existen muchos sistemas en que la convergencia es dificultosa y aún otros donde no se la logra sin implementar métodos aceleradores de la misma. Sobre esto volveremos con un caso concreto hacia el final del capítulo que describe las implementaciones computacionales que fueran necesarias para realizar este trabajo.

## II.2. Modelo de Hartree-Fock de capa abierta (UHF: Unrestricted Hartree-Fock).

Para flexibilizar el modelo de capa cerrada, lo más inmediato es permitir que los electrones, que antes ocupaban el mismo orbital espacial, con distintos spines, pueden poseer ahora distintos orbitales espaciales, es decir:



$$\psi_i^\alpha \text{ y } \psi_i^\beta \text{ en vez de } \psi_i^\alpha \text{ y } \psi_i^\beta$$

o bien que los electrones con spin  $\alpha$  sean descriptos por:

$\{\psi_j^\alpha \mid j = 1, 2, \dots, K\}$  y los  $\beta, \{\psi_j^\beta \mid j = 1, \dots, K\}$ , o sea dos conjuntos de orbitales moleculares distintos. Los  $\{\psi_j^\alpha\}$  son ortonormales entre sí pero no necesariamente con los  $\{\psi_j^\beta\}$ . De esta forma al flexibilizar o relajar la doble ocupación espacial se introduce la correlación que se origina en el hecho que los electrones pueden evitarse al estar alojados en zonas del espacio más distanciadas, descriptas por distintos orbitales según el spin.

De acuerdo al mismo esquema que en capa cerrada, la función de onda unideterminantal nos provee una expresión para la energía electrónica:  $E^{el}$  de la forma:

$$\begin{aligned} E^{el} = & \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (II.18)$$

donde  $N^\alpha$  y  $N^\beta$  son los electrones con spin  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente y las integrales son las mismas definidas en el caso de capa cerrada pero con el supraíndice que indican entre qué orbitales espaciales se toma la interacción  $\alpha$  ó  $\beta$ .

El método variacional nos conduce a dos problemas de autovalores simultáneos:

$$F^{\alpha} \psi_i^{\alpha} = \epsilon_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha} \quad (\text{II.19a})$$

$$F^{\beta} \psi_i^{\beta} = \epsilon_i^{\beta} \psi_i^{\beta} \quad (\text{II.19b})$$

Estas son las ecuaciones, análogas al caso de capa cerrada, para el modelo UHF, donde aquí el operador de  $F^{\alpha}$  (o  $F^{\beta}$ ) se define:

$$F^{\alpha}(1) = h(1) + \sum_a^{N^{\alpha}} \left[ J_a^{\alpha}(1) - K_a^{\alpha}(1) \right] + \sum_a^{N^{\beta}} J_a^{\beta}(1)$$

nótese que aparece un término distinto que indica la interacción entre distribuciones de tipo spin  $\alpha$  con  $\beta$ , pero el factor 2 que multiplicaba a  $J_a$  en capa cerrada ya no aparece.

De la misma manera se introduce una base para expandir los orbitales:

$$\psi_i^{\alpha} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} \phi_{\mu} \quad (\text{II.20a})$$

$$\psi_i^{\beta} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\beta} \phi_{\mu} \quad (\text{II.20b})$$

obteniéndose en forma matricial las ecuaciones análogas a las de Roothaan, denominadas de Pople-Nesbet [3].

$$F^{\alpha} C^{\alpha} = S C^{\alpha} \epsilon^{\alpha}$$

$$F^{\beta} C^{\beta} = S C^{\beta} \epsilon^{\beta} \quad (\text{II.21})$$

$S$  no depende de  $\alpha, \beta$  pues la base no depende de ellos.

La solución de las ecuaciones nos permite escribir el

valor de la energía electrónica en función de las magnitudes en la base de funciones atómicas:

$$\mathcal{E}^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[ P_{\mu\nu}^T H_{\mu\nu}^{core} + P_{\mu\nu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta} \right] \quad (II.22)$$

donde  $P^T = P^{\alpha} + P^{\beta}$ .

Nótese que cuando  $N^{\alpha} = N^{\beta}$ , es decir igual cantidad de electrones  $\alpha$  que  $\beta$ , existen dos soluciones independientes: una es la solución restrictiva de capa cerrada, no obstante existe otra distinta de más baja energía.

### III. Modelos que introducen la energía de correlación (Modelos Post Hartree-Fock):

#### III.1. Interacción de Configuraciones [3,6] .

El formalismo de Hartree-Fock produce un conjunto de spin orbitales  $\{\chi_i\}$  en número de  $2K$  donde  $K$  es el "tamaño" de la base. Sea en notación abreviada el determinante normalizado del estado fundamental de Hartree-Fock en notación de Dirac:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (II.23)$$

No obstante es claro que a partir de los  $2K$  spin-orbitales, pueden formarse varios determinantes distintos dado que  $2K > N$  ( $N$  número de electrones ó de spin-orbitales ocupados en cada configuración). El número de esos determinantes distintos ó configuraciones está dado por el número combinatorio de  $2K$  objetos tomados de a  $N$ :

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$$

Una forma conveniente de describirlos es considerar al determinante de Hartree-Fock como referencia y clasificar el resto por cómo difieren de él.

Un determinante simplemente excitado es aquél en que un electrón de un orbital ocupado  $\chi_a$  ha sido promovido a uno virtual  $\chi_r$ :

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_r \chi_b \dots \chi_N\rangle$$

uno doblemente excitado, es cuando dos electrones de los orbitales ocupados  $\chi_a$  y  $\chi_b$  han sido promovidos a los virtuales  $\chi_r$ ,  $\chi_s$ :

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle$$

y así sucesivamente los  $\binom{2K}{N}$  determinantes se clasifican en: estado de referencia, simple, doble, triple, .... N-excitados.

La importancia de esos determinantes como representaciones aproximadas de los verdaderos estados del sistema, decrece en orden directo con el de las excitaciones.

Aunque los determinantes excitados no son representaciones adecuadas de los estados excitados del sistema, poseen una enorme importancia como funciones de base N- electrónicas para la expansión del estado exacto de N-electrones.



De acuerdo a la expansión de funciones en varias variables y los requerimientos de simetría para las funciones de onda fermiónicas [7], la función de onda exacta para el estado fundamental o excitado del sistema de N electrones puede ser escrita como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de un conjunto completo de spin orbitales  $\{\chi_i\}$ . En nuestra notación:

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (\text{II.24}_a)$$

Luego se tiene el conjunto infinito de determinantes N-electrónicos:

$\{|\Psi_i\rangle = |\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \dots\}$  que es un conjunto completo para la expansión de la función N electrónica exacta  $|\Phi\rangle$ .

Las energías exactas para el estado fundamental y los excitados del sistema son los autovalores de la matriz hamiltoniana  $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$  formada con el conjunto  $\{|\Psi_i\rangle\}$ . Debido a que cada  $|\Psi_i\rangle$  se puede definir como una "configuración" de spin-orbitales, el modelo se denomina "superposición de configuraciones", pero por razones históricas se lo llama corrientemente en la literatura: interacción de configuraciones (CI).

La expresión (II.24) puede ser escrita en forma más compacta:

$$|\Phi\rangle = \sum_{A=0} c_A |\Psi_A\rangle \quad (\text{II.24}_b)$$

donde cada  $|\psi_A\rangle$  es una configuración.

Haciendo uso del principio variacional, resultan las ecuaciones de autovalores, en notación matricial:

$$\hat{H} \mathbb{C} = E \mathbb{C} \quad (\text{II.25})$$

donde

$$\hat{H}_{AB} = \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle$$

$\mathbb{C}$  son los vectores columna, o sea la representación de los autoestados y  $E$  representa la secuencia de autovalores.

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_K$$

De esta manera, fijadas las configuraciones quedan optimizados los coeficientes del desarrollo (II.24b).

El autovalor de energía más baja denominado  $E_0$  es la energía exacta no relativista del estado fundamental del sistema en la aproximación de Born-Oppenheimer. La diferencia entre esta energía exacta y la de Hartree-Fock en el límite de bases infinitas, se denomina energía de correlación:

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_0^{\text{HF}} \quad (\text{II.26})$$

debido a que los electrones con spin opuesto no están correlacionados en la aproximación de Hartree-Fock.

Desafortunadamente no se puede trabajar en la práctica con bases infinitas, y esto nos limita a un número finito de configuraciones como habíamos mencionado antes:  $\binom{2K}{N}$  determinantes.

Cuando se utilizan todas las configuraciones posibles,

la CI se denomina completa (full CI). Aún en la práctica una CI completa es difícil de realizar por el tiempo y espacio de cálculos y generalmente, aún con bases mínimas, se la trunca, eligiendo convenientemente las configuraciones que se retienen.

A título de información, ya que no será utilizado explícitamente en este trabajo, podemos mencionar que un modelo más general sería aquél que, mediante el principio variacional obtuviese las ecuaciones que optimizaron a no sólo los coeficientes del desarrollo (II.24a) ó (II.24b), sino también las formas de los orbitales que construyen las configuraciones: este modelo se denomina multiconfiguracional (MCSCF: multiconfigurational self-consistent field).

Posee la ventaja que con menor número de configuraciones arriva a resultados similares a los de grandes expansiones de CI.

#### IV. Métodos de implementación de los modelos descriptos:

Los formalismos antes descriptos en este capítulo poseen actualmente muchas implementaciones computacionales, de acuerdo al tipo de sistema a estudiar. Para entender más claramente esto, veamos que si la base de funciones  $\{\phi_\mu \mu = 1 \dots K\}$  posee K elementos, la cantidad de integrales bielectrónicas  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  (II.10) es del orden de  $K^4$ , luego si dicha base es grande (por ejemplo, moléculas con muchos electrones), el tiempo de cálculo y el espacio de almacenamiento comienza a ser un problema importante.

Es posible clasificar, de acuerdo a este hecho, a los tipos de métodos en dos grandes grupos: a) ab initio: aquéllos que



calculan todas las integrales sin ningún tipo de aproximación extra a las involucradas en la teoría y b) semiempíricos: no calculan todas las integrales y las que calculan no lo hacen en forma exacta sino que las evalúan de acuerdo con parámetros empíricos, optimizando los resultados para que se aparten lo menos posible de los valores experimentales de las magnitudes conocidas de las moléculas: momentos dipolares, energías de formación, etc. [4,8] .

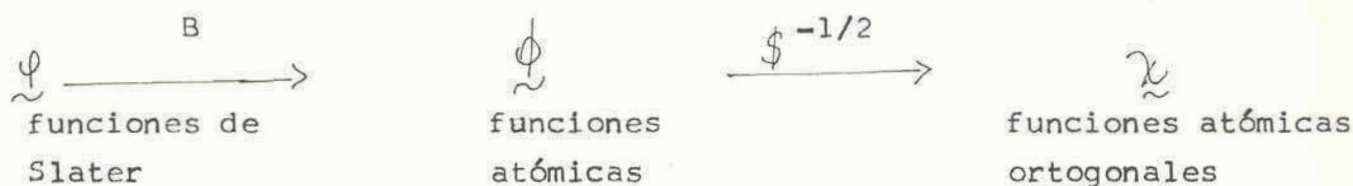
En el presente trabajo para la obtención de los resultados que muestren las aplicaciones de los modelos teóricos que generen las hipersuperficies de potencial, hicimos uso de un método denominado: Método de la Retención Parcial del Traslapamiento Diferencial Diatómico (Partial Retention of Differential Diatomic Overlap-PRDDO).

Este método está comprendido en la categoría de los ab initio, pero no lo es exactamente, debido a algunas aproximaciones y parametrizaciones mediante un número pequeño de los mismos, con el objeto de reducir el error en la determinación de las magnitudes moleculares. Esto es causado por el desprecio de algunas integrales que, individualmente, poseen pequeño valor numérico, pero que, en conjunto, pueden resultar de apreciable efecto. Es por esto que nosotros denominaremos a este método como cuasi ab-initio pues sus resultados son de calidad ab-initio [9.a,b] .

Veamos una breve descripción de su implementación para el cálculo de las energías electrónicas.

Utiliza para este cálculo tres bases de funciones relacionadas por el siguiente esquema:





donde B es una transformación que ortogonaliza las funciones de Slater  $\phi_{1s}$  y  $\phi_{2s}$ , alinea las funciones  $\phi_{2p}$  respecto de los ejes principales y no actúa sobre las funciones  $\phi_{1s}$  de los átomos de hidrógeno.

La transformación  $\$^{-1/2}$ , donde  $\$$  es la matriz de traslapamiento (de "overlap") en la base  $\underbrace{\phi}$ , produce la ortogonalización simétrica y nos provee la base ortonormal  $\underbrace{\chi}$ . [3] . (ver ecuación II.15a y b).

Sea 
$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (II.27)$$

donde 
$$T_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2(1) \right] \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (II.28)$$

$$\begin{aligned}
 V_{\mu\nu} &= \sum_A^{\text{átomos}} V_{\mu\nu}^A = \sum_A Z_A \int \phi_{\mu}^*(1) \left[ \frac{1}{r_{1A}} \right] \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \\
 &= \sum_A Z_A (\mu\nu/A)
 \end{aligned} \quad (II.29)$$

y 
$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda/\nu\sigma) \right] = J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (II.30)$$

Las integrales de energía cinética (II.28) son calcula-

das exactamente sobre la base de Slater  $\phi$  y luego transformadas al conjunto  $\chi$ . Las integrales de atracción núcleo-electrón (II.29), sobre uno y dos centros según  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  estén centradas en uno o dos núcleos, se evalúan exactamente en la base  $\phi$ . Las de tres centros, es decir  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  están centradas en un núcleo diferente del A, se evalúan en la misma base con una aproximación de  $10^{-4}$  a.u., mediante el uso de funciones de Slater desarrolladas en funciones gaussianas (STO-3G y STO-4G) [10].

Las integrales bielectrónicas o repulsión electrónica las clasifica en tres grupos:

- a) integrales de Coulomb: (1,1)
- b) integrales híbridas: (0,1)
- c) integrales de intercambio: (0,0)

Esta denominación está hecha de acuerdo a las respectivas poblaciones en la base  $\chi$  asociadas a esas distribuciones.

Las integrales de Coulomb son de la forma:

$$(1_A, 1_A) = (\mu_A \mu_A / \mu_A \mu_A) \text{ ó } (\mu_A \mu_A / \nu_A \nu_A)$$

$$(1_A, 1_B) = (\mu_A \mu_A / \nu_B \nu_B)$$

donde A,B,C y D representan átomos donde se centran las funciones de base. Son calculadas teniendo en cuenta la similitud en el sentido de la media cuadrática entre las distribuciones en la base  $\phi$  y  $\chi$  mediante la aproximación [10]:

$$\begin{aligned} (\chi_\mu^2 | \chi_\nu^2) &= (\phi_\mu^2 | \phi_\nu^2) + (\chi_\mu^2 - \phi_\mu^2 | \phi_\nu^2) + \\ &+ (\phi_\mu^2 | \chi_\nu^2 - \phi_\nu^2) \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Las integrales híbridas (0,1) son de la forma:

$$(O_{AA}, 1_A) = (\mu_A \nu_A / \mu_A \mu_A) \text{ ó } (\mu_A \nu_A / \lambda_A \lambda_A)$$

$$(O_{AB}, 1_A) = (\mu_A \nu_B / \mu_A \mu_A) \text{ ó } (\mu_A \nu_B / \lambda_A \lambda_A)$$

$$(O_{AA}, 1_B) = (\mu_A \nu_A / \lambda_B \lambda_B)$$

$$(O_{AB}, 1_C) = (\mu_A \nu_B / \lambda_C \lambda_C)$$

Las integrales de intercambio (0,0), excepto las del tipo  $(1s_A 2p_{iA} | 2s_A 2p_{iA})$ , de la forma  $(\mu_A \nu_B / \lambda_C \sigma_D)$  se desprecian a menos que  $\mu_A = \lambda_C$  y  $\nu_B = \sigma_D$ . Por lo tanto se observa que este método retiene todas las integrales mono y bicéntricas y algunas de los tres centros, como las explicadas.

CAPITULO III



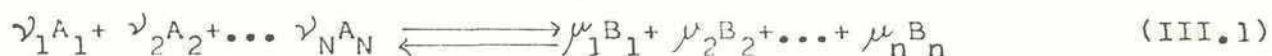
### CAPITULO III: MODELOS QUE GENERAN LOS CAMINOS DE UNA REACCION.

#### 1. Significación física.

El concepto de hipersuperficie de potencial descripto en el Capítulo I es una propiedad del modelo adiabático. Esto nos habilita estudiar el camino que recorren los núcleos al producirse una reacción química.

Una reacción tal se denomina reacción adiabática y el camino adiabático es aquél en el cual existe un equilibrio continuo entre electrones y núcleos, es decir, no hay reordenamientos electrónicos abruptos envolviendo transiciones electrónicas. Todo el proceso tiene lugar en una superficie de potencial única. Para una reacción adiabática, una única autofunción puede ser usada para representar el estado de un electrón a través del curso de una reacción [11].

Sea una reacción química general:



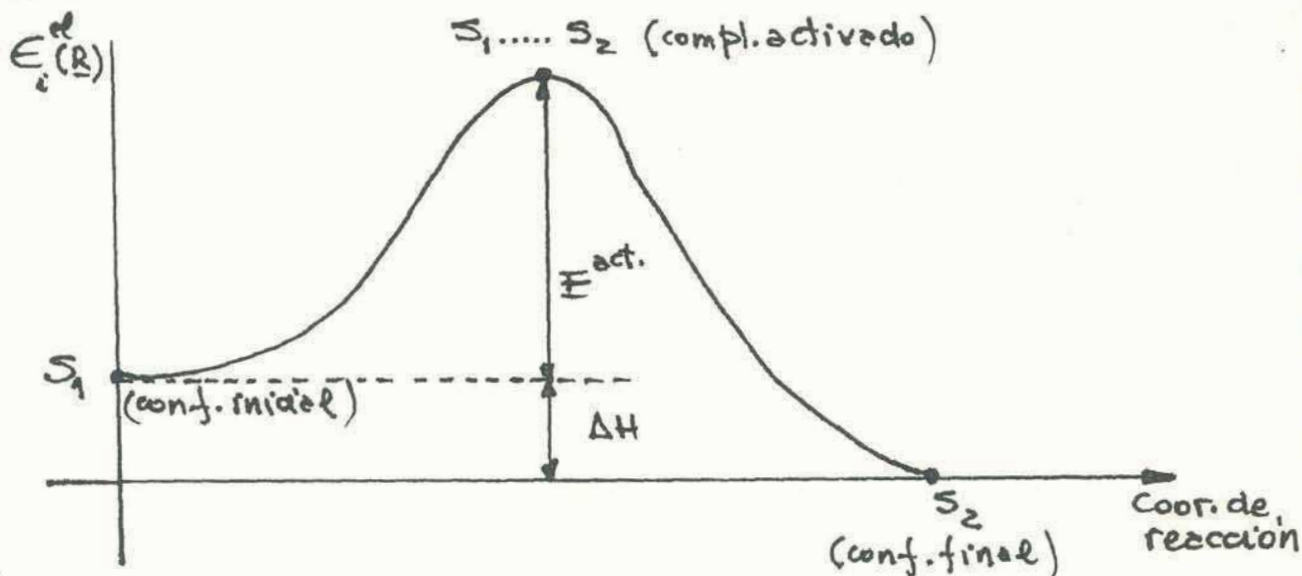
Los términos de la izquierda y derecha representan los "reactivos" o "productos" de una determinada reacción, respectivamente. La denominación de "reactivos y productos" es sólo una cuestión arbitraria, pues la reacción como es expresada en (III.1) se produce en los dos sentidos. Entonces de aquí en más, hablaremos en forma indistinta de reactivos y productos o de conformación inicial y final.

Los modelos que generan los caminos de reacción, son aquéllos que describen el camino sobre la hipersuperficie definida

por  $\epsilon_i^{el}(\underline{R})$  en la expresión (I.7a). Es decir, se generan las conformaciones nucleares que se suceden durante la reacción.

La energía potencial comienza a aumentar desde la conformación inicial, a lo largo del camino más favorable en la hipersuperficie, y llega a un máximo, luego decrece para desplazarse hacia el punto que representa la conformación final. La diferencia entre la energía potencial de la conformación inicial y el máximo, que representa la posición del estado activado, es virtualmente la energía de activación de la reacción.

En la figura , se representa el esquema general de la reacción (III.1):



donde las ordenadas representan el valor de la energía potencial y las abscisas una particular coordenada de reacción, que veremos se define en casos generales de una manera no trivial e indica la dirección del cambio de las conformaciones nucleares ( $S_1$ : inicial,  $S_2$ : final) pasando a través del estado activado ( $S_1 \dots S_2$ ) representado por el máximo de la curva [1].

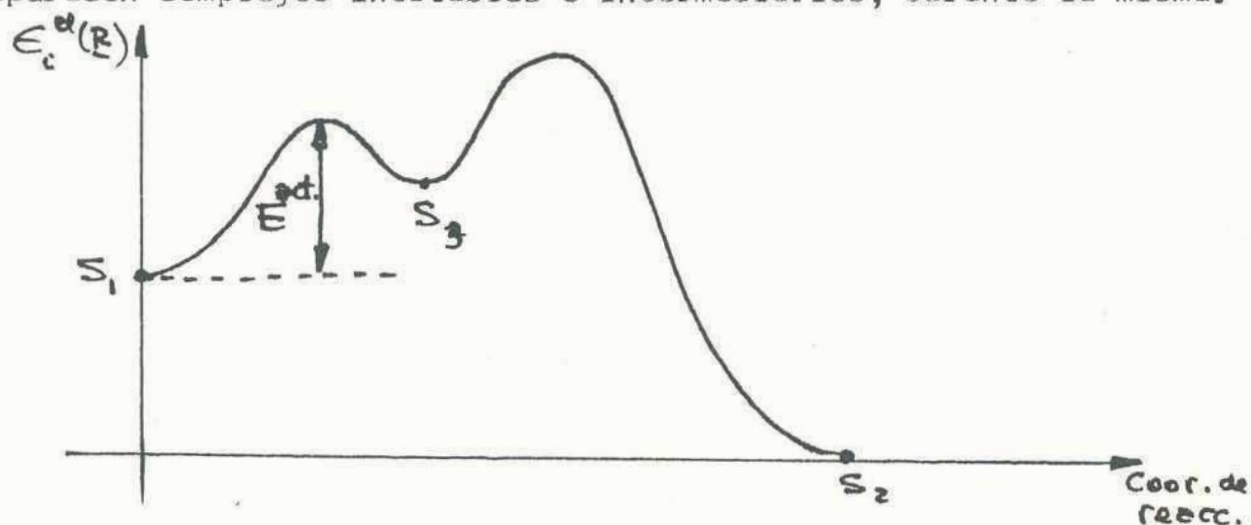
La energía de activación,  $E^{act}$  se define como la mínima

energía que el sistema debe adquirir, antes de realizar el cambio hacia el estado final [12] .

Para la reacción  $S_2 \rightarrow S_1$  se debe remontar  $E^{\text{act}} + \Delta H$  donde  $\Delta H$  es la diferencia de energía entre ambos sistemas (inicial y final). Entonces, para ir del sistema 2 al 1 ( $2 \rightarrow 1$ ) se debe incrementar la energía, luego la reacción es endotérmica. La inversa es exotérmica.

De acuerdo al hamiltoniano electrónico que hemos utilizado para nuestro modelo, que provee la energía potencial para los núcleos,  $\hat{H}^{\text{el}}$  (I.6a), en la aproximación adiabática, las soluciones al sistema electrónico son estrictamente válidas a temperatura  $T=0^\circ\text{K}$  [7] , luego la energía de activación  $E^{\text{act}}$  es referida al  $0^\circ\text{K}$ .

La figura nos muestra una reacción más general, donde aparecen complejos inestables o intermediarios, durante la misma.



$S_3$  representa un estado intermedio, que, de acuerdo a la profundidad del valle que lo aloja, puede ser:

- complejo inestable: valle poco profundo.
- complejo intermediario: valle poco profundo, que admita una conformación de energía estable [11].



## 2. Formalización matemática.

Hemos visto cómo la coordenada de reacción es de importancia vital en el proceso de generación del camino de reacción. Es decir, los reordenamientos de los núcleos para ir desde la conformación inicial a la final sobre la hipersuperficie de potencial.

Es necesario entonces formular matemáticamente el concepto de la misma.

Definición: [13] : La coordenada de reacción es una curva que pasa a través de los puntos inicial, de transición y final y es ortogonal al contorno de la superficie equipotencial. Así definida se la denomina coordenada intrínseca de reacción.

Sea M el número de núcleos del sistema reactivo. Luego hay  $3M-6$  distancias internucleares independientes, las cuales son suficientes para determinar la energía potencial  $\epsilon^{el}$ . Denotemos a estas variables como  $\{R_i : i = 1 \dots 3M-6 = n\} = \{R_1 R_2 \dots R_n\}$ .

En el espacio n-dimensional definido por esas variables, una superficie equipotencial con respecto a un dado estado electrónico k, se expresa por:

$$\epsilon_k^{el}(R_1 R_2 \dots R_n) = c \quad (\text{III.2})$$

donde c es un valor constante de la energía potencial.

Los puntos correspondientes a los estados: inicial, final, de transición e intermedarios deben satisfacer la condición:

$$\frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_1} = \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_2} = \dots = \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_n} = 0 \quad (\text{III.3})$$

Todos estos puntos se denominan: puntos de equilibrio. Los conjuntos de variables geométricas  $R_i (i = 1 \dots n)$  que repre-



sentan a esos puntos, se notan por  $\xi_i^{(inic)}$ ,  $\xi_i^{(fin)}$ ,  $\xi_i^{(trans)}$  y  $\xi_i^{(inter)}$  respectivamente.

De acuerdo a su definición, la coordenada de reacción se determina por el conjunto de ecuaciones diferenciales simultáneas

$$dR_1 / \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_1} = dR_2 / \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_2} = \dots = dR_n / \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_n} \quad (III.4)$$

Matemáticamente estas ecuaciones generan las curvas de gradiente, debidas a la condición de perpendicularidad del gradiente de potencial a la superficie equipotencial [14] .

La expresión del plano tangente a la superficie equipotencial definida por (III.2) en la conformación  $\{R_1^O \dots R_n^O\}$  está dada por:

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_i} \right)_{R_i^O} (R_i - R_i^O) = 0 \quad (III.5)$$

luego, como la coordenada de reacción es ortogonal al plano tangente a la superficie equipotencial, el valor de la energía potencial sobre ese plano tiene siempre un extremo en el punto de intersección con la coordenada de reacción.

La ecuación (III.4) es útil, pues conecta el concepto físico de camino de reacción con la posibilidad de computación numérica de los valores de la energía potencial. Pero además, es útil para obtener información cualitativa teórica sobre la naturaleza de la coordenada de reacción.

La ecuación (III.4) representa, de manera simple, el hecho

que la dirección del desplazamiento concuerda con la dirección de la "fuerza":  $(-\partial \epsilon_k^{el} / \partial R_1, -\partial \epsilon_k^{el} / \partial R_2, \dots, -\partial \epsilon_k^{el} / \partial R_n)$ . Luego de este modo en un punto de no equilibrio, la fuerza "conductora" del cambio de conformación actúa en la dirección del cambio extremal en la energía potencial. La coordenada  $\rho$  en la dirección del cambio de conformación en cualquier punto se expresa simplemente por:

$$\frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial \rho} = \text{extremo} \quad (\text{III.6a})$$

Dado que la dirección extremal de cambio, está indicada por el gradiente [14] y esa dirección la indica la variable  $\rho$ , luego ambas son paralelas y ello se expresa:

$$\frac{1}{l_1} \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_1} = \frac{1}{l_2} \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_2} = \dots = \frac{1}{l_n} \frac{\partial \epsilon_k^{el}}{\partial R_n} \quad (\text{III.6b})$$

donde  $l_i$  son los cosenos directores de la variable  $\rho$ . Esta ecuación nos permite calcularlos y así determinar  $\rho$  y de hecho el camino de reacción.

El requisito fundamental para que ocurra una reacción química, con una barrera de potencial a superar, es que la energía potencial debe ser un máximo a lo largo de la coordenada de reacción ante la variación de la dirección.

Una situación particular aparece en los puntos de equilibrio  $\xi_k$ , en los cuales, como ya vimos, todas las derivadas  $\partial \epsilon_k^{el} / \partial R_i$  se anulan. En la vecindad de estos puntos, es decir:  $\xi_i + dx_i$  se tiene, no obstante:

$$\partial \epsilon_k^{el} / \partial R_i \sim \sum_j \left( \partial^2 \epsilon_k^{el} / \partial R_i \cdot \partial R_j \right)_{\xi_k} dx_j \quad (\text{III.7})$$

y con el objeto que este punto pertenezca a la coordenada de reacción, se debe cumplir la ecuación (III.4) y luego:

$$\frac{dx_1}{\sum_j \left( \frac{\partial^2 \epsilon_k^{el}}{\partial R_1 \cdot \partial R_j} \right)_{\xi_k} dx_j} = \frac{dx_2}{\sum_j \left( \frac{\partial^2 \epsilon_k^{el}}{\partial R_2 \cdot \partial R_j} \right)_{\xi_k} dx_j} = \dots = \text{cte} = \frac{1}{K} \quad (\text{III.8})$$

que inmediatamente nos conduce a la ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} b_{11} - K & b_{12} \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} - K \dots & b_{2n} \\ \vdots & & \\ \vdots & & \\ b_{n1} & & b_{nn} - K \end{vmatrix} = 0$$

donde  $b_{ij} = b_{ji} = \left( \frac{\partial^2 \epsilon_k^{el}}{\partial R_i \cdot \partial R_j} \right)_{\xi_k}$

que nos provee los  $dx_i$  mediante los cuales se determina la dirección del desplazamiento.

Nótese que esto nos condujo a un análisis de los modos de vibración normales, pues diagonalizamos la matriz de constantes de fuerza  $b_{ij}$  asociadas a los puntos de equilibrio  $\xi_k$ .



De acuerdo con esto, en este caso tenemos un cambio de la ecuación (III.6a):

$$\frac{\partial^2 \epsilon_k^{el}}{\partial \rho^2} = \text{extremo} \quad (\text{III.9})$$

como condición que debe ser satisfecha por la coordenada de reacción. Veamos para concluir este apartado, cómo esta formalización matemática, nos conduce a una mejor interpretación del estado de transición o estado de complejo activado en términos físicos.

En un punto de equilibrio, tenemos en general  $n$  direcciones que cumplen la ecuación (III.9). En un punto de equilibrio estable (por ejemplo  $\xi_k^{(inic)}$ ,  $\xi_k^{(final)}$  o  $\xi_k^{(interm)}$ ),  $\partial^2 \epsilon_k^{el} / \partial \rho^2$  es positivo en las  $n$  direcciones. En un punto de equilibrio inestable, se caracteriza por poseer un máximo para algunas de las  $n$  direcciones, por lo tanto  $\partial^2 \epsilon_k^{el} / \partial \rho^2$  será negativa en algunas y positiva en otras.

El punto de transición se define como aquél en que sólo en una de las direcciones es un máximo, es decir, sólo un autovalor de las constantes de fuerza es negativo y el resto son todos positivos; esa tal dirección es la coordenada de reacción. En otras palabras, la curvatura de la energía potencial debe ser negativa y por lo tanto la energía decrece cuando se mueve en ese camino [15].

Luego, la definición física del estado de transición es: la más baja barrera de potencial posible (asumiendo que ella existe) entre dos puntos, inicial y final, de una reacción [16].

La generalización en hipersuperficies de Riemann, de estos resultados es posible y se extraen de ello una gran cantidad de



resultados teóricos, pero aquí no nos interesan [17.a y b] .

### 3. Modelos heurísticos: Algoritmo del Tránsito Sincrónico.

Ante lo costoso y complejo que, computacionalmente resulta el cálculo exacto de la sucesión de conformaciones nucleares, puntos sobre la hipersuperficie de potencial, es decir, el camino de reacción, se han ideado algunos métodos de naturaleza heurística, basados en diversos principios que más que principios suelen ser definiciones operacionales, de acuerdo a lo que el sentido común y la experiencia recomienden, obteniéndose de ellos resultados de diversa índole con respecto a las aproximaciones involucradas [18] .

Uno de estos métodos, tal vez el más refinado hasta el momento y que ha dado buenos resultados en los casos en que ha sido utilizado, es el algoritmo del Tránsito Sincrónico (TS) [19,20] .

Este método tiene por finalidad describir en forma adiabática la evolución de las estructuras geométricas moleculares durante una reacción química y en su transcurso localizar el estado de transición sobre la hipersuperficie de potencial asociada. Por lo tanto, con las estructuras intermedias en la reacción, es posible analizar la evolución de la densidad electrónica y explicar el mecanismo de reacción.

Para introducir la idea, diremos que el método tradicional para estudiar esta evolución es el denominado "método de la coordenada de reacción". En éste, se construye el camino de reacción variando una coordenada interna seleccionada para tal efecto (distancia, ángulo de unión, etc) entre las estructuras inicial y final de la reacción, y los restantes grados de libertad se optimizan a

cada paso: un hecho cuestionable es que, de acuerdo a la coordenada usada para describir la evolución, se pueden obtener distintos resultados, es decir, diferentes caminos. Además, pueden aparecer serias discrepancias si se comienza la evolución desde el lado de los "reactivos" o de los "productos".

El método de aproximación TS evita las dificultades enumeradas pues automáticamente reproduce el camino en ambas direcciones en forma equivalente, de acuerdo al principio de reversibilidad microscópica, por lo tanto los términos "reactivos" y "productos" son sólo utilizados por conveniencia.

En esta aproximación se construye, en primera instancia, un camino sobre el modelo de "tránsito lineal" (LST) entre las estructuras límites y permite ubicar el estado de transición en el máximo de la curva de energía. Esta etapa del modelo se basa en la suposición que las distancias internucleares varían esencialmente en forma lineal entre las estructuras inicial (reactivas) y final (productos). Este modelo por no requerir ningún tipo de coordenadas en particular es aplicable a cualquier sistema.

Para construir el camino LST, se definen estructuras ideales en términos de interpolación lineal, de las distancias internucleares:

$$r_{ab}(f) = (1-f)r_{ab}^R + f r_{ab}^P \quad a > b = 1, 2, \dots, N \quad (\text{III.10})$$

donde  $f$  es el parámetro de interpolación y  $r^R$  y  $r^P$  representan las distancias entre los núcleos  $a$  y  $b$  en los reactivos y los productos respectivamente.

Como las  $M(M-1)/2$  distancias internucleares exceden a los  $3M-6$  ó  $(3M-5)$  grados de libertad internos, las estructuras de cada punto de interpolación  $f$ , son determinadas por un procedimiento de ajuste basado en la técnica de cuadrados mínimos [21]. Luego los valores de las distancias de cada conformación se ajustan minimizando la expresión [19.a,b].

$$S = \sum_{a>b}^M P_{ab}(f) \left[ r_{ab} - r_{ab}(f) \right]^2 + 10^{-6} \sum_{w=\{x,y,z\}} \sum_a^M \left[ w_a - w_a(f) \right]^2 \quad (\text{III.11})$$

Esta minimización nos provee los valores de las distancias internucleares  $r_{ab}$  y las coordenadas cartesianas de los núcleos  $w_a$ : es decir, la conformación nuclear sobre el camino. Los  $P_{ab}$  se denominan "pesos" que se asignan de acuerdo a criterios que evalúan la importancia que tiene su variación durante el reordenamiento nuclear.

El segundo término de (III.11) tiene por objeto asegurar que no haya rotaciones ni traslaciones rígidas en el sistema.

Una vez determinado el punto sobre la hipersuperficie, en esta etapa del modelo (LST), se le asocia un valor "p" que se denomina coordenada del camino asociada a este punto. Y se define por [19 a y b].

$$p = \frac{d_R}{d_P + d_R} \quad (\text{III.12a})$$

donde  $d_P$  y  $d_R$  representan "distancias" de las estructuras intermedias desde los límites reactivos (R) y productos (P), a cualquier punto de la reacción, es decir, cada estructura posee asociada una coordenada "p". Estas distancias se definen [19.a,b]:



$$d_{R,P} = \left[ \frac{1}{M} \sum_{w=\{x,y,z\}} \sum_{a=1}^M (w_a - w_a^{R,P})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.12b})$$

Debido a que el estado de transición puede no estar correctamente determinado en el modelo lineal [19.a], es necesario optimizar la estructura correspondiente al máximo de la curva de energía bajo la condición de mantener las distancias "relativas" en la geometría asociada al valor de la coordenada "p" en ese punto. Por lo tanto es una optimización restringida, a coordenada constante: optimización ortogonal.

Con esta estructura del estado de transición obtenida en la etapa LST, es posible hacer un ajuste más "fino" mediante una segunda etapa: el modelo cuadrático: Tránsito Sincrónico Cuadrático (QST), ya que poseemos tres estructuras: la inicial, el estado de transición y la final.

De la misma manera que en el modelo lineal, se utiliza una interpolación, esta vez cuadrática:

$$r_{ab}(f) = (1-f)r_{ab}^R + f r_{ab}^P + \gamma (1-f)f \quad (\text{III.13a})$$

$$\text{donde } \gamma = \frac{[r_{ab}^T - (1-p_T)r_{ab}^R - p_T r_{ab}^P]}{[p_T(p_T-1)]} \quad (\text{III.13b})$$

donde  $r_{ab}^T$  son las distancias entre el átomo a y b en el estado de transición y  $p_T$  la coordenada de camino asociada al mismo. Este valor de  $\gamma$  asegura que el camino contenga a la estructura de transición. Sobre este modelo (QST) se realizan idénticos pasos que sobre el ante-



rior, hasta que la optimización ortogonal acote el valor de energía para el estado de transición.

El resultado final es el mejor estado de transición que es capaz de generar el método del TS.

Los detalles sobre el funcionamiento del algoritmo, desde el punto de vista computacional, donde se describe el flujo de la información, serán desarrollados con cierto detalle en el próximo capítulo.

CAPITULO IV

CAPITULO IV: IMPLEMENTACIONES COMPUTACIONALES: FUNCIONAMIENTO Y MODIFICACIONES.

1. Introducción.

Como hemos indicado en el Capítulo II, el programa que implementa la teoría de orbitales moleculares en sus niveles SCF capa cerrada, UHF y CI que hemos utilizado, es el PRDDO, [22]. No obstante, fue necesario programar algunas opciones que no existían originariamente. Fundamentalmente se dividen en dos grupos:

- a) Opción para acelerar la convergencia del cálculo de la función de onda electrónica, en el nivel SCF de capa cerrada. Para ello se programó el algoritmo de convergencia de P. Pulay [23].

Esta implementación fue llevada a cabo con el propósito de lograr convergencia en casos donde ésta resultaba dificultosa y, a veces, imposible. Estos casos fueron, principalmente, las conformaciones nucleares intermedias de una reacción.

Veamos entonces, porqué es difícil la convergencia en estos casos. La elección de una solución inicial ("trial wavefunction") en términos de los coeficientes del desarrollo LCAO (ver Cap. II), expresada por medio de la matriz densidad (II.8), se hace en función de bases empíricas considerando las cargas asociadas a los átomos en relación con sus vecinos. Esta elección es conocida experimentalmente, para las moléculas en sus estados de equilibrio. Luego, en las conformaciones intermedias de no equilibrio en una reacción, dichas asignaciones son defectuosas y la matriz densidad inicial no es una buena elección. Por ello, la convergencia es muy lenta y a veces no se logra.

- b) Opciones relacionadas con el funcionamiento del algoritmo del

Tránsito Sincrónico, para mejorar la performance general y, en algunos casos, lograr que el algoritmo funcione, ya que en el estado en que se encontraba no era posible aplicarlo a reacciones bimoleculares.

La versión computacional del método PRDDO está escrita en lenguaje FORTRAN IV. Permite obtener resultados de calidad ab initio en menor tiempo de cómputo y con menor requerimiento de espacio de almacenamiento.

## 2. Algoritmo de Pulay.

### 2.1. Aspectos teóricos:

Este algoritmo fue concebido para acelerar los procesos de convergencia en cálculos autoconsistentes, es decir, que deben resolverse mediante procesos iterativos y eventualmente lograr dicha convergencia, cuando ésta no es posible con métodos convencionales.

Esquematicemos brevemente la solución de un proceso iterativo. Sea la ecuación a resolver:

$$F(\chi) = 0 \quad (\text{IV.1})$$

donde  $\chi$  es la solución de esta ecuación, y  $F$  la forma funcional que depende también de  $\chi$ .

- i) elegimos una solución  $\chi^{(0)}$  para comenzar y obtenemos  $\chi^{(1)}$ , solución del primer ciclo de iteración, así, al cabo de  $n$  ciclos se tendrá:
- ii) utilizando la solución del ciclo anterior,  $(n-1)$ ésimo, obtenemos



$$\chi^{(n-1)} \longrightarrow \boxed{\text{ECUACION: } F(\chi^{n-1})} \longrightarrow \chi^{(n)}$$

$$F(\chi^{(n-1)})$$

iii) se comparan las dos soluciones consecutivas y si ello es menor que un cierto criterio prefijado: .

$$|\chi^{(n)} - \chi^{(n-1)}| < \delta$$

se dice que se ha logrado la convergencia, y por lo tanto, la solución del problema es:  $\chi^{(n)}$  en n ciclos. De lo contrario, se continuará realizando el procedimiento descripto hasta tanto se logre lo buscado, o bien haya que abandonar el procedimiento por imposibilidades para lograr la convergencia.

Ahora, dentro de este esquema, veamos el algoritmo que nos ocupa. El propósito de la iteración autoconsistente, SCF, es hallar un punto estacionario (generalmente un mínimo) para la funcional energía E, con respecto a un grupo de parámetros  $p_i$ .

Este algoritmo está basado en el hecho que, una vez cerca de la región del mínimo, o sea la región cuadrática, la solución aproximada será construida con los m primeros vectores iterados  $\tilde{p}^1, \tilde{p}^2, \dots, \tilde{p}^m$ , donde cada  $\tilde{p}^i$  posee por componentes a los parámetros antes mencionados de la forma  $\tilde{p}^i = (p_1^i, p_2^i, \dots, p_n^i)$ . Luego la solución será:

$$\tilde{p} = \sum_{i=1}^m c_i \cdot \tilde{p}^i \quad (\text{IV.2})$$

con el requisito que el vector "residuo"

$$\Delta \tilde{p} = \sum_{i=1}^m c_i (\Delta \tilde{p}^i) \quad (\text{IV.3})$$

con  $\Delta \tilde{p}^i = \tilde{p}^{i+1} - \tilde{p}^i$ , se aproxima al vector nulo en el sentido de la media cuadrática con la condición:

$$\sum_{i=1}^m c_i = 1 \quad (\text{IV.4})$$

Esta proposición para acelerar el cálculo iterativo nos conduce a un sistema de  $(m+1)$  ecuaciones lineales:

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1m} & -1 \\ B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2m} & -1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{m1} & B_{m2} & \dots & B_{mm} & -1 \\ -1 & -1 & & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_m \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

donde  $B_{ij} = \langle \Delta \tilde{p}^i | \Delta \tilde{p}^j \rangle$ , con un producto escalar apropiado en el espacio paramétrico y  $\lambda$  es un multiplicador de Lagrange cuyo valor provee la norma al cuadrado del vector residuo.

Este método se denomina método de inversión directa en el subespacio iterativo.

Para llevarlo a cabo se suceden las siguientes etapas:

1. Se elige un vector inicial  $\tilde{p}^1$  y por métodos convencionales de convergencia: "shift method", o varias clases de extrapolación [24.a,b,c] se llega hasta la región cuadrática, detectada por la pequeñez de  $\Delta \tilde{p}$ .

2. Desde el comienzo es necesario almacenar los  $m$  vectores iterados desde un ciclo predeterminado, para construir la solución (IV.2) a partir de las ecuaciones (IV.5).

Si la norma del vector residuo es más pequeña que un límite pre-establecido, el proceso termina. De lo contrario se construye un nuevo vector  $p$  y se continúa.

Este método es particularmente útil para la aceleración de cálculos SCF, porque:

- a. no necesita almacenar matrices hesianas que constituyen un gran volumen de memoria y hacen poco prácticos a los métodos.
- b. no requiere la evaluación de gradientes.
- c. puede converger aún donde otros métodos divergen.
- d. pueden usarse como parámetros, las matrices de Fock o las matrices densidad. Estas últimas están condicionadas al hecho que deben ser duodempotentes en el caso de capa cerrada, por lo tanto necesitan una renormalización adecuada. Esto hace más confiable a la combinación de matrices de Fock.

## 2.2. Implementación en el programa PRDDO:

De acuerdo a lo mencionado, los problemas de convergencia se hacen presentes cuando se requiere calcular la función de onda electrónica molecular de conformaciones alejadas de los puntos inicial o final de una reacción. Esto hizo necesaria la implementación de este método para acelerar y/o lograr convergencia.

Veamos un esquema general de inserción del algoritmo de convergencia de Pulay en un programa de cálculo SCF (Lámina 1).

Recordemos que en el proceso iterativo autoconsistente SCF (Cap. II), la matriz de carga e índices de unión  $\mathbb{P}$  de un ciclo es la que se utiliza como punto de partida para el ciclo posterior y se construye con ella la matriz de Fock que se ha de diagonalizar. Este algoritmo, como se esquematiza en la mencionada figura, no inserta dicha matriz  $\mathbb{P}$  en forma directa, sino que posee dos posibilidades:

- a) construir una combinación de matrices  $\mathbb{P}$  para generar la nueva  $\mathbb{P}^{(in)}$  que poseerá la propiedad de apartarse lo menos posible en el sentido de la media cuadrática de la  $\mathbb{P}^{(out)}$  del proceso, según la teoría del algoritmo.
- b) construir una combinación de matrices de Fock,  $\mathbb{F}$  para obtener la nueva  $\mathbb{F}^{(in)}$  que se diagonalizará y proveerá  $\mathbb{P}^{(out)}$  para la comparación con el ciclo anterior.





El primer caso, es más dificultoso dado que hay que reconstituir la matriz  $\mathbb{P}$  pues en los modelos de capa cerrada y UHF (Cap. II), estas matrices deben poseer propiedades que no se cumplen al realizar combinaciones lineales:

- i) capa cerrada: duodempotencia  $\mathbb{P}^2 = 2\mathbb{P}$
- ii) capa abierta UHF: idempotencia  $\mathbb{P}^{\alpha 2} = \mathbb{P}^{\alpha}$  y  $\mathbb{P}^{\beta 2} = \mathbb{P}^{\beta}$

por lo tanto esta restitución involucra un mayor espacio de almacenamiento para la información y un mayor tiempo de proceso.

Luego la posibilidad mencionada como b), es la más útil y directa. Ella fue la que implementamos en el programa PRDDO.

De acuerdo a lo expuesto en la fase teórica del algoritmo es necesario especificar las variables a utilizar como así el producto interno para construir el sistema de ecuaciones lineales (IV.5). Pues bien: en nuestro caso, computacionalmente se implementó el conmutador de la matriz de Fock con la matriz de carga y órdenes de unión  $\mathbb{P}$  ; con el nombre del arreglo dimensionado:

$$[\mathbb{F}, \mathbb{P}] = \mathbb{FPPF}$$

La minimización del cambio en dicho conmutador nos conduce a la autoconsistencia. Dado que las autofunciones de la matriz de Fock son autofunciones de  $\mathbb{P}$  luego deben conmutar cuando haya autoconsistencia.

Nos queda por definir el producto interno para evaluar los coeficientes  $B_{ij}$  de (IV.5). Para ello hemos utilizado el concepto de producto interno basado en la norma de un operador [25] Siendo  $\mathbb{A}$  y

Dadas dos matrices asociadas a sus correspondientes operadores, se define el producto interno entre ellas como:

$$\langle A | B \rangle = \text{Tr}(A^+ B)$$

La Lámina 2 muestra el diagrama de flujo de la rutina que maneja la construcción del operador de Fock que será diagonalizado en el ciclo autoconsistente. Recorramos dicho diagrama para identificar los pasos.

Las variables que se pasan como argumentos son:

a) Variables de entrada (aquéllas que llegan a la rutina):

F, P, N y START que son: matriz de Fock, matriz de carga y órdenes de unión, cantidad de elementos de la base de funciones y un indicador de comienzo de la utilización del algoritmo, respectivamente.

b) Variables de salida (aquéllas que deben estar listas para ser usadas en cálculos intermedios o se envían de retorno a la rutina que llamó a Pulay).

FPPF: conmutador  $[F, P]$  como habíamos elegido.

FØCK: almacena las matrices de Fock de los ciclos anteriores que son los que formarán la combinación lineal.

EMAT: matriz de coeficientes del sistema lineal a resolver.

NFØCK y LFØCK: son indicadores que controlan el orden del sistema lineal a resolver y la cantidad de matrices que se van a combinar (esto varía según el usuario y el caso particular).

MSIZE: dimensión máxima del superarreglo que almacena los conmutadores y las matrices de Fock.

PL: valor del multiplicador de Lagrange asociado al módulo de residuo.



SUBROUTINE PULAY (F,P,N, FPPF, FØCK, EMAT, LFØCK, NFØCK, MSIZE, START, PL)

FIRST

TRUE

FALSE

FIRST ← FALSE

MAXLIM ← 6

START (la 1ra. vez que entra a Pulay vale TRUE)

TRUE

FALSE

LINEAR ←  $N * (N+1)/2$

MFØCK ← MSIZE/LINEAR

MFØCK. GT. MAXLIM

T

F

MFØCK ← MAXLIM

NFØCK ← 1

NFØCK.LT MFØCK

T

F

NFØCK ← NFØCK + 1

LFØCK.LT. MFØCK

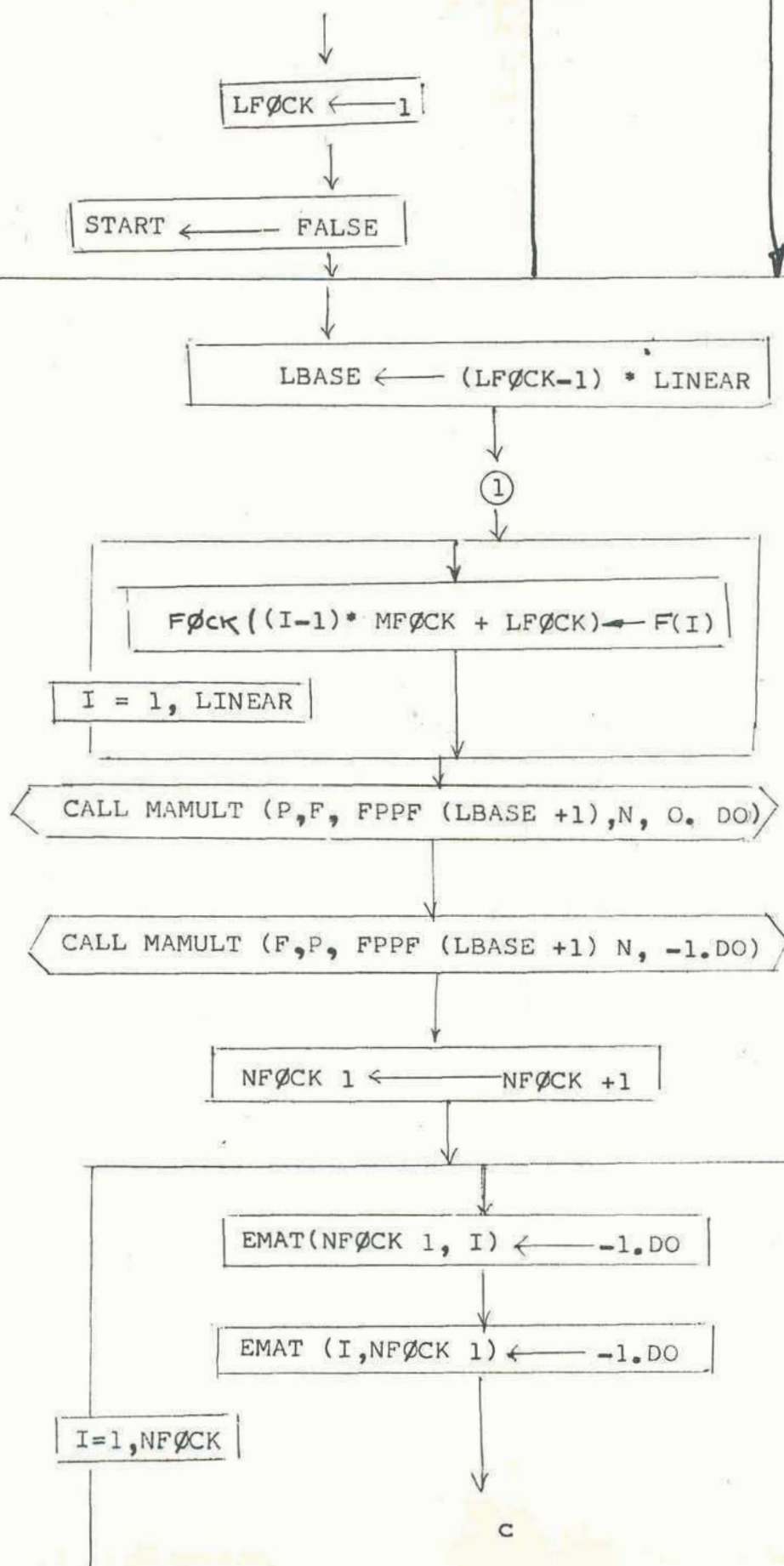
T

F

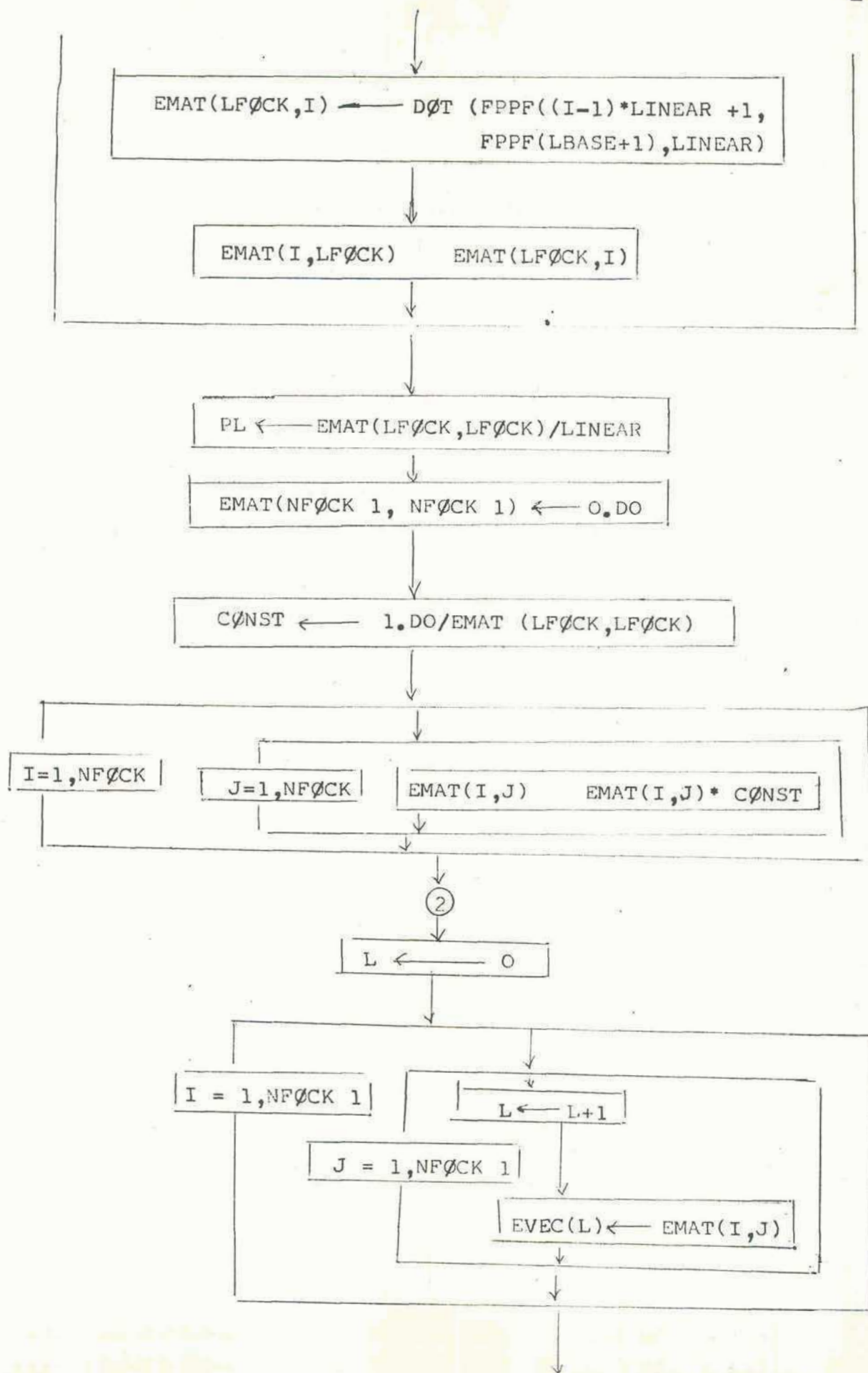
LFØCK ← LFØCK + 1

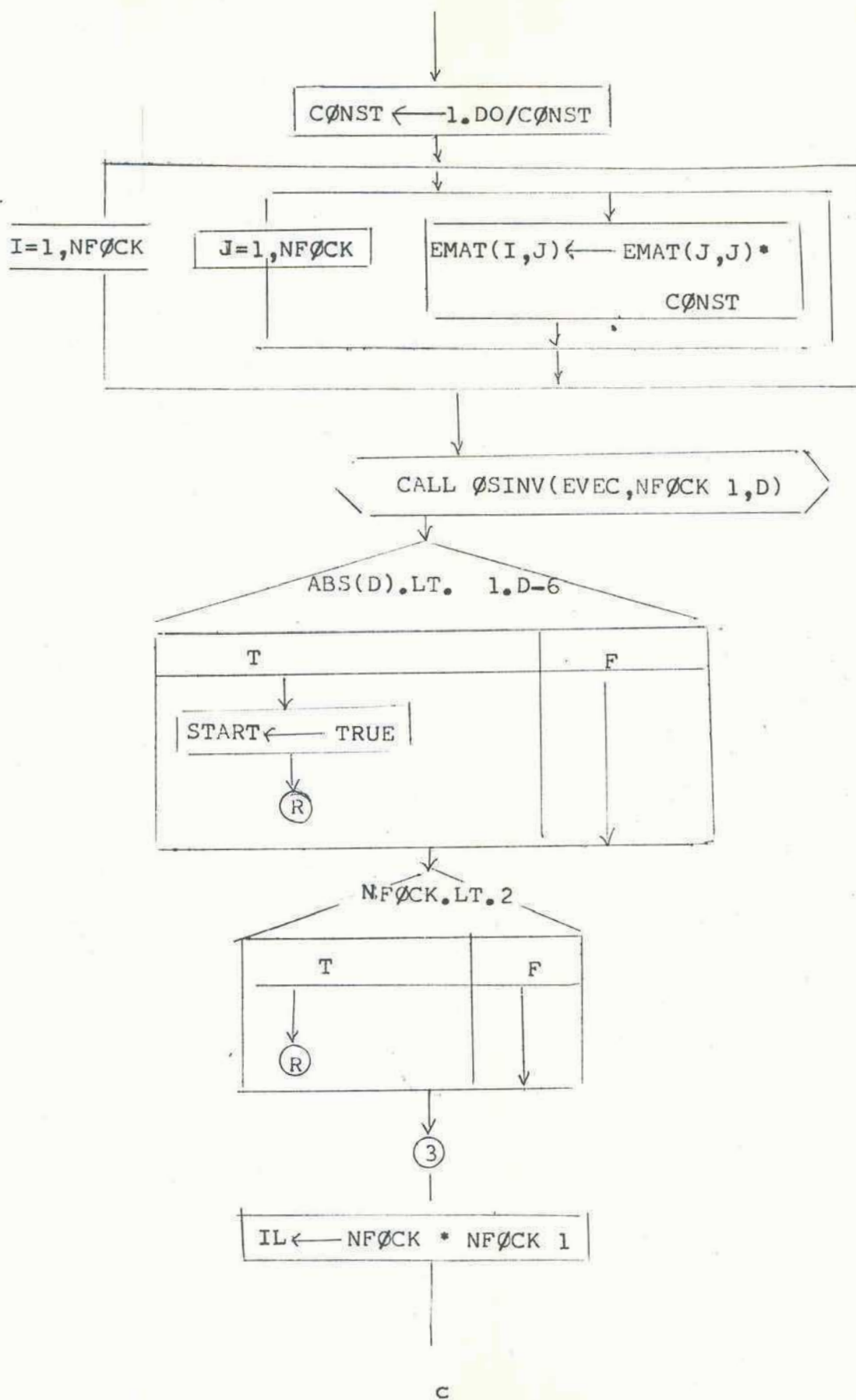
LFØCK  
1





almacena la matriz  
de Fock para uso futuro.





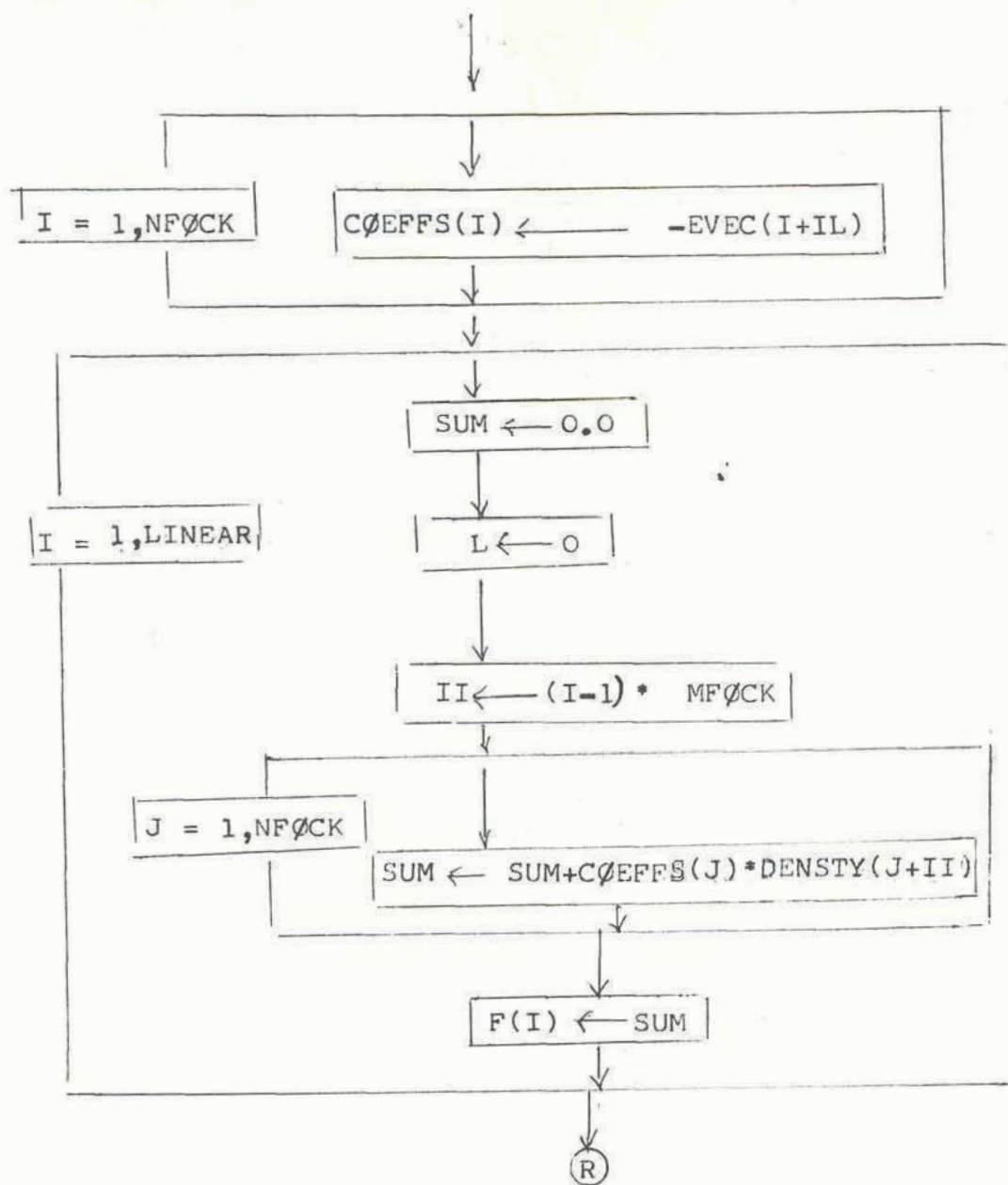


Lámina 2: Diagrama de flujo del algoritmo de Pulay implementado en el programa PRDDO.



Cuando se llama al acelerador implementado o rutina PULAY por primera vez, la variable FIRST está en la posición TRUE, por medio de una inicialización en tiempo de compilación a través de una sentencia DATA.

La primera sentencia del algoritmo es un bloque IF que, a través del valor de la variable FIRST, inicializa a MAXLIM en el número 6, que indica el número máximo de matrices de Fock a almacenar y a combinar.

Continuando, nos encontramos con otro bloque IF que genera valores de los contadores para limitar el número de matrices a combinar, en cada ciclo, teniendo como tope a MAXLIM.

Luego el algoritmo nos muestra cómo se almacena la matriz de Fock (F(I)) en el arreglo FOCK.

Después de las dos llamadas sucesivas a la subrutina MAMULT, que realiza producto de matrices, se obtiene el valor del conmutador FPPF y con ello en el siguiente ciclo DØ indexado se determinan los coeficientes del sistema lineal por medio de la función del producto interno DØT, almacenándose éstos en la matriz EMAT.

A continuación se pasa EMAT a un vector EVEC para hallar la solución al sistema lineal, lo cual lo realiza la rutina ØSINV. Esta rutina devuelve el resultado en el mismo vector EVEC y este resultado se almacena correctamente en el vector CØEFFS.

Por último se evalúa la combinación lineal de la matriz de FOCK con esos coeficientes y se retorna al llamado del ciclo SCF, al cual se le "inyecta" la nueva matriz F a diagonalizar.

A medida que avanzan los ciclos y la cantidad de ciclos

es mayor que el número máximo de matrices de Fock que se pueden combinar linealmente, el algoritmo desecha las matrices de Fock de los primeros ciclos reemplazándolas por la de los últimos, para así poder seguir realizando nuevas combinaciones.

El uso de este algoritmo, según se lo implementó, permite en forma externa manejar los siguientes parámetros:

1. Sortear del almacenamiento aquellas matrices que en el ciclo autoconsistente hagan crecer el valor de la energía.
2. Indicar en cuántos ciclos de autoconsistencia se va a utilizar el algoritmo, es decir, que si no se requiere que éste actúe en todo el proceso hasta lograr la convergencia, se lo puede dejar de usar automáticamente indicando la cantidad de ciclos en que se quiere que actúe y también a partir de cuál de ellos se comienza a usar.
3. MAXLIM, puede eventualmente ser aumentado en forma externa en casos excepcionales en los cuales 6 matrices combinadas no sean suficientes.

3. Algoritmo del Tránsito Sincrónico: flujo de la información y modificaciones.

Hemos señalado en el Capítulo III los aspectos formales de este algoritmo numérico que genera las conformaciones geométricas intermedias de una reacción.

La Lámina 3 nos muestra el diagrama de bloques donde se muestra el flujo de la información y las etapas del cálculo.

Este esquema puede considerarse en dos etapas propiamente diferenciadas:

a) etapa básica de preparación para el cálculo de las conformaciones geométricas, a partir de la información inicial: conformaciones inicial y final en el tránsito lineal (LST) e inicial, intermedio y final en el cuadrático (QST).



Lectura de las conformaciones inicial, intermedia y final para generar el camino de la reacción.

Evaluación de las distancias internucleares (ROUTINA LENGTH).

Obtención de máxima coincidencia entre las estructuras (ROUTINA MXCOIN).

1. Se generan el cpto. de coordenadas internas (distancias y ángulos) que se utilizarán en el procedimiento sincrónico. Criterio de elección: i) átomos ligados y ii) átomos conectados por vecinos comunes (ROUTINA VGENER).
2. Asignación de un índice (canónico) a cada variable para distinguirla durante la ejecución, y cálculo del valor numérico de las mismas (ROUTINA VCANON).
3. A cada variable se le asocia un "peso" durante la reacción, dado que todas no poseen la misma importancia durante el reordenamiento.

PROCEDIMIENTO GUIADO POR  
ROUTINA INTVAR.

Se evalúa la "distancia" (III.12a) entre las estructuras (ROUTINA VDIST).

Se chequea para saber si la interpolación cuadrática es factible (ROUTINA QCHECK) si el tránsito es cuadrático.

El algoritmo ya ha preparado la información necesaria para comenzar a construir el camino de la reacción. Se posiciona en la conformación definida por el parámetro de interpolación  $f$  que es un dato externo.



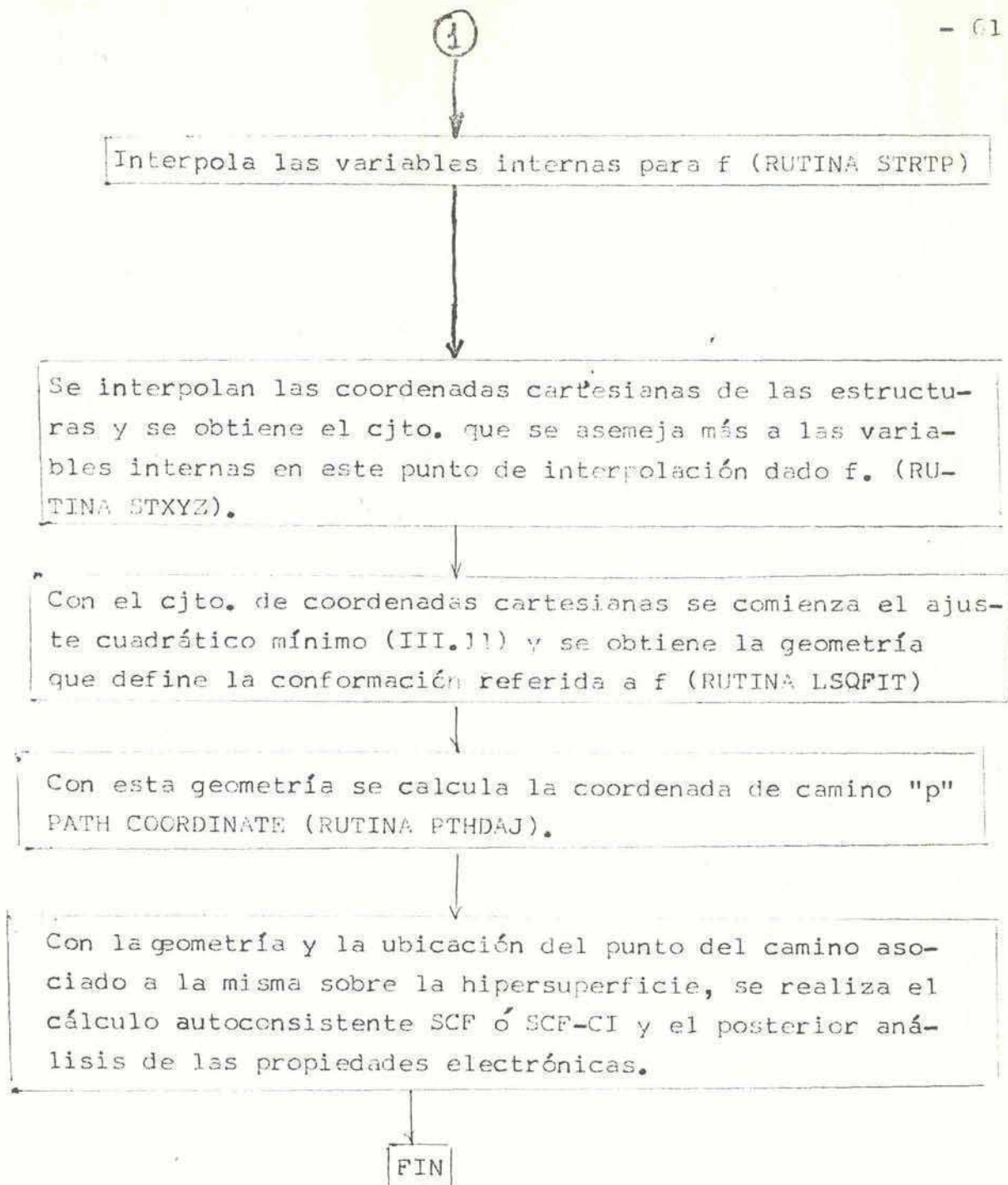


Lámina 3: Diagrama de bloque del flujo de la información en el Algoritmo del Tránsito Sincrónico.

y b) cálculo propiamente dicho de las conformaciones intermedias y optimización geométrica de los estados intermedios correspondiente al máximo de la curva de energía potencial: estado de transición o un mínimo intermedio: estado intermediario, estable o cuasi-estable (cf. Cap.III).

La primera etapa según podemos observar de la Lámina 3, comienza con la lectura de la información inicial (geometrías de las conformaciones límites del camino) y la evaluación de las distancias internucleares en dichas conformaciones.

Dado que las coordenadas cartesianas de los núcleos atómicos de la conformación inicial, intermedias y final pueden, y en general lo están, referidas a distintos orígenes, el método se asegura que ellas sean llevadas a la mejor posición relativa, la una de la otra. Esto se denomina lograr la máxima coincidencia entre ellas.

Originalmente, la rutina que realiza este proceso: MXCOIN, estaba preparada de tal forma que no era posible lograr máxima coincidencia para sistemas de reacciones bimoleculares o mayores. La misma fue modificada para hacerla accesible a sistemas con este tipo de reordenamiento. Esto constó, fundamentalmente, de permitir una mayor cantidad de ciclos iterativos en el afán de minimizar las diferencias de valores entre coordenadas de las conformaciones, mediante rotaciones, traslaciones rígidas y reflexiones geométricas, pues el límite máximo de estos ciclos era la causa de tal falencia.

Con esto, el algoritmo comienza por generar, a partir de estas conformaciones, el conjunto de variables o coordenadas in-

ternas (distancias y ángulos) que se van a utilizar en el procedimiento sincrónico. El criterio de su elección está dado por el hecho que dos átomos bien pueden estar ligados. Esto se chequea a través de las distancias entre ellos, o bien pueden estar unidos a un átomo vecino común, pero no directamente entre sí. Las variables internas asociadas a la reacción se determinan, y se les asigna un "peso" para determinar su importancia en la reacción, a través de la minimización de la expresión (III.11). Tanto las variables como los "pesos" que se les asocian pueden eventualmente elegirse libremente por el usuario.

El siguiente paso y último de la primera etapa de ejecución del algoritmo es el cálculo de la "distancia p", entre las conformaciones inicial, final e intermedia. Además, para cerciorarse que es posible una interpolación cuadrática, en el caso QST, se chequea esta factibilidad.

Esta etapa está esquematizada en la Lámina 3 hasta la línea horizontal de puntos.

La segunda etapa está dedicada a la obtención concreta de las conformaciones geométricas intermedias de la reacción: dado el parámetro de interpolación  $f$  (III.10 ó III.13a) se interpolan las variables internas elegidas y las coordenadas cartesianas de tal manera que éstas se asemejen lo más posible al conjunto de variables internas. Con ese grupo de coordenadas internas, se comienza el ajuste por cuadrados mínimos de manera de minimizar la expresión  $S$  (III.11), mediante la rutina denominada LSQFIT: (least square fitting). De dicha minimización se tiene la conformación que



es la de menor movimiento nuclear asociado [19 a,b,21] .

Esta rutina debió ser modificada por la misma causa que MXCOIN: los sistemas de más de dos moléculas no podían lograr la convergencia del cálculo de ajuste.

El "test" de convergencia está basado en que el cambio cuadrático medio  $\sigma$  de todas las coordenadas cartesianas, ciclo a ciclo, llegue a ser menor que una tolerancia predeterminada y, además, el cambio en cada coordenada individual no fuese mayor que otra tolerancia prefijada para ello. No obstante, se encontró, como es razonable, que dichas tolerancias no podían ser fijas para todo tipo de sistema, pues en aquél con muchos más núcleos, no sería posible lograr la convergencia, por el mero hecho de ser muchas las coordenadas y por ello hacer a  $\sigma$  grande con respecto a la tolerancia prefijada, pero no grande frente al número de coordenadas. Luego, la tolerancia para el cambio cuadrático medio  $\sigma$  y el cambio individual en las coordenadas fue modificado para ser prefijado de acuerdo al caso, en forma externa, por el usuario. Esto solucionó en forma terminante esta falencia.



CAPITULO V

CAPITULO V: FORMALISMOS TEORICOS QUE EXTRAEN INFORMACION DE LA  
FUNCION DE ONDA.

Hemos visto que la forma de generar el camino de reacción, o sea la trayectoria que siguen los núcleos sobre la hipersuperficie de potencial, nos provee las conformaciones geométricas nucleares durante la evolución del supersistema.

Dado que nuestro objetivo es estudiar las propiedades electrónicas de estos sistemas, es decir, cómo se reordena la nube electrónica a medida que el camino modifica las conformaciones para pasar del estado inicial al final, es necesario, como hemos anticipado, evaluar la función de onda electrónica de cada conformación y extraer de ella la información necesaria para comprender cómo se rompen y forman uniones, así también cómo se redistribuye la densidad de carga, respecto del fondo positivo de los núcleos mediante la distribución dipolar.

En este capítulo hemos de exponer los formalismos que permiten determinar la población electrónica en términos de las subunidades átomo-uni6n. Es decir, cómo se distribuye la carga electrónica en las regiones at6micas e interat6mica, con el objeto de obtener la informaci6n requerida durante la reacci6n.

La presentaci6n de estos formalismos es nueva con respecto a la tradicional. Adem6s se desarrollar6 parte de lo que en los pr6ximos cap6tulos se expondr6 como contribuci6n original, que ser6 el cuerpo central de esta tesis.

Los apartados que nos ocupan aqu6 son tres: dos de ellos se refieren a maneras distintas de particionar la densidad electr6nica:

- a) Formalismo o análisis poblacional de Mulliken [26] ,
- b) Formalismo o análisis poblacional de Armstrong, Perkins y Stewart (APS) [27] ,
- y el restante:
- c) El análisis de la población dipolar en contribuciones por átomo y por unión.

#### V.1 Análisis poblacional de Mulliken: [28] .

La expresión de la densidad electrónica molecular es [3,28,29] :

$$\rho(\underline{x}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i |\chi_i(\underline{x})|^2 \quad (\text{V.1})$$

donde  $\chi_i$  son los orbitales, o spin orbitales, si se integran o no las variables de spin, y la suma es sobre los que están ocupados, siendo  $n_i$  el número de ocupación de cada uno de ellos. En el formalismo de Hartree-Fock de capa cerrada  $n_i = 2 \forall_i$  y en el caso más general de interacción de configuraciones (CI) o multiconfiguracional (MC-SCF) esos números de ocupación son fraccionarios;  $0 \leq n_i \leq 2$ .

El desarrollo en base atómica (CLOA) de las funciones orbitales, nos conduce a una diferenciación de los términos en (V.1), pudiendo asociar contribuciones atómicas y biatómicas. Recordando la expresión (II.6) e introduciéndola en (V.1), obtenemos [28] :

$$\rho(\underline{x}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}^*(\underline{x}) \Phi_{\nu}(\underline{x}) \quad (\text{V.2})$$

donde  $P_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de carga y órdenes de unión y  $\{\Phi_{\lambda}; \lambda = 1, \dots, K\}$  es la base de funciones atómicas del desarro-

llo CLOA. La integración de la densidad (V.2) nos provee la ecuación fundamental del análisis poblacional de Mulliken:

$$N = \int \rho(\underline{x}) d\tau = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^*(\underline{x}) \phi_{\nu}(\underline{x}) d\tau =$$

$$= \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (V.3a)$$

donde  $S_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de traslapamiento.

Como vemos, se obtiene la expresión del número de electrones, en términos atómicos, lo cual nos permite analizar las poblaciones asociadas a cada átomo y a las uniones.

Observemos que (V.3a) puede expresarse en forma compacta:

$$\text{Tr}(P S) = N \quad (V.3b)$$

donde Tr indica la traza.

Antes de definir las magnitudes específicas de este tipo de análisis, veamos que la expresión (V.3a) se puede discriminar en términos atómicos, así:

$$N = \sum_A \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in A}} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{A, B}' \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (V.4)$$

donde A, B indican suma sobre los átomos. Se observa que existen términos atómicos y biatómicos. Estos últimos están ligados a la idea clásica de unión química como compartición de electrones. Aquí esto aparece en términos estrictamente cuánticos, como consecuencia del solapamiento de las funciones atómicas.

De acuerdo a (V.4) se definen:



1. Población global del átomo A:

$$N(A) = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \notin A} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (V.5a)$$

2. Población neta del átomo A:

$$n(A) = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} \quad (V.5b)$$

3. Población de solapamiento o superposición entre los átomos A y B:

$$n(A,B) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (V.5c)$$

4. Poblaciones de promoción del átomo A:

$$Q(A) = N(A) - Z_A$$

donde  $Z_A$  es el número de electrones en el átomo A en estado libre. Por último, veamos el criterio que enunció Mulliken para determinar interacciones ligantes o antiligantes entre dos centros. Cuando se quiere determinar la densidad entre dos átomos en una molécula, se tienen los términos de (V.4) correspondientes:

$$\sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in A}} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{\substack{\mu \in B \\ \nu \in B}} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$$

el primero y segundo término de esta expresión representan las densidades atómicas de átomo A y B respectivamente y el tercero la den-

sidad de solapamiento  $n(A,B)$ . Este último, según Mulliken [26], determina el carácter de la interacción.

a. Si  $n(A,B) > 0$ , se incrementa la densidad entre los átomos, luego el carácter de la interacción es LIGANTE. Se forma la unión.

b. Si  $n(A,B) < 0$ , la densidad produce un vacío de carga, luego la interacción es ANTILIGANTE, tiende a evitar la formación de la unión.

Para finalizar veamos una expresión que nos será útil más adelante. De acuerdo a la propiedad cíclica de la traza, la expresión (V.3b) puede escribirse:

$$N = \text{Tr}(\mathbb{P} \mathbb{S}) = \text{Tr}(\mathbb{P} \mathbb{S}^{1/2} \mathbb{S}^{1/2}) = \text{Tr}(\mathbb{S}^{1/2} \mathbb{P} \mathbb{S}^{1/2}) \quad (\text{V.6})$$

donde hemos definido  $\mathbb{S}^{1/2}$  formalmente [3]. Notemos que, en función de los coeficientes ortogonalizados por el método de Löwdin, la expresión (V.3a) se transforma en [31]:

$$\text{tr}(\mathbb{D}) = N \quad (\text{V.7a})$$

donde

$$\mathbb{D} = \mathbb{S}^{1/2} \mathbb{P} \mathbb{S}^{1/2} \quad (\text{V.7b})$$

donde  $\mathbb{D}$  es el operador densidad reducido de primer orden [29,30]. Luego la expresión (V.7) es la que corresponde a la partición de la densidad electrónica, de acuerdo al criterio de R.S. Mulliken.

## V.2: Análisis Poblacional o APS:

Este tipo de particionamiento es de naturaleza distinta al de Mulliken. En este apartado sólo nos limitaremos a dar una ex-

posición tal como ha sido originalmente concebida [27] , pero de ello no surge la naturaleza física del mismo. En capítulos posteriores, haciendo de ello la parte central de esta tesis, veremos cómo el mismo análisis poblacional se deduce de principios más generales y por ello se puede extender en forma teórica a todo tipo de función de onda sin restricción alguna.

En términos de los coeficientes ortonormalizados  $C'$  de (II.15b), matriz densidad reducida de 1º orden (V.7b), se expresa en notacional matricial:

$$D = C' N C'^{\dagger} \quad (V.8)$$

donde  $C'$  es la matriz de los coeficientes ortonormalizados que cumplen

$$C'^{\dagger} C' = I \quad (V.9)$$

y  $N$  , una matriz diagonal que representa los números de ocupación de cada orbital molecular ( $n_i$ ).

En capa cerrada  $n_i = 2 \forall_i$ . (cf. Cap. II). Luego:

$$D = 2 C'^{\dagger} C' \quad (V.10a)$$

y mediante (V.9) se tiene:

$$D^2 = 2 D \quad (V.10b)$$

en este caso se dice que el operador  $D$  es duodempotente y valen las relaciones:

$$\text{tr} (D^2) = 2 \text{tr} (D) = 2N \quad (V.11a)$$

donde  $N$  es el número de electrones de la molécula y en término de los elementos de matriz:

$$2 \mathbb{D}_{\lambda\lambda} = \sum_{\sigma} |\mathbb{D}_{\lambda\sigma}|^2 \quad (\text{V.11b})$$

Utilizando estas propiedades matemáticas es posible definir un índice atómico de unión del átomo A:

$$V'_A = 2 \sum_{\lambda \in A} \mathbb{D}_{\lambda\lambda}$$

y una magnitud biatómica:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\gamma \in B} |\mathbb{D}_{\mu\gamma}|^2 \quad (\text{V.12})$$

donde  $\mu \in A$  y  $\gamma \in B$  indican que los elementos de matriz  $\mathbb{D}_{\mu\gamma}$  son aquéllos en que  $\mu$  "corre" sobre las funciones de base atómica centradas en el átomo A y lo mismo para  $\gamma$  en B. Luego queda:

$$V'_A = \sum_B B_{AB}$$

Es importante observar que el índice de suma B de esta expresión "corre" sobre todos los átomos, inclusive el átomo A sobre el cual se quiere definir el índice atómico  $V'_A$ . Luego para no tener en dicho índice la contribución de sí mismo, se le resta  $B_{AA}$  y se tiene:

$$V_A = V'_A - B_{AA} = \sum_B' B_{AB} \quad (\text{V.13})$$

o bien, en forma general:

$$V_A = 2 \sum_{\lambda \in A} \mathbb{D}_{\lambda\lambda} - \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in A} |\mathbb{D}_{\lambda\sigma}|^2 \quad (\text{V.14})$$



Las cantidades  $B_{AB}$  y  $V_A$  son invariantes frente a transformaciones ortogonales de los orbitales moleculares.

$V_A$  es la valencia del átomo A y  $B_{AB}$  la multiplicidad de la unión entre A y B o grado de ligadura entre A y B.

De acuerdo a la propiedad (V.10b) o (V.11b) y la definición de  $V_A$  (V.14) se concluye que en el caso de funciones de onda de capa cerrada, que la valencia es igual a la suma de grados de ligadura.

En caso de funciones de onda de capa abierta, no se cumple la relación de duodempotencia, luego existe una diferencia entre la valencia evaluada por su expresión más general (V.14) y la suma de los grados de ligadura:

$$V_A - \sum_B B_{AB} \equiv R_A \quad (V.15)$$

que se denomina reactividad del átomo A.

Estas definiciones nos proveen ahora de un marco teórico para poder observar algunas características generales del tipo de unión en relación con el desarrollo matemático de la teoría de orbitales moleculares. Pero antes veamos los significados físicos de estas magnitudes. Es fácil ver que:

$$\sum_{A,B} B_{AB} = \sum_{\lambda,\gamma} |D_{\lambda\gamma}|^2 = 2 \sum_{\lambda} D_{\lambda\lambda} = 2N \quad (V.16)$$

nos permite interpretar a  $B_{AB}$  como la cantidad de electrones que cada átomo, el A y el B, comparte en la unión. Esto es intuitivo, del

hecho que al sumar aparecen dos veces en la suma el mismo grado de ligadura, excepto los  $B_{AA}$ , grados de ligadura consigo mismos.

Entonces en el átomo debe haber la mitad de electrones que los que cuenta  $B_{AA}$ , por lo tanto:

$$1/2 B_{AA} = 1/2 \sum_{\lambda \in A} \sum_{\gamma \in A} |D_{\lambda\gamma}|^2 : \text{ electrones en el átomo A.}$$

$B_{AB}$  : electrones en la unión por cada átomo.

Con el significado del grado de ligadura entre un par de átomos se puede apreciar que es la medida de la covalencia o compartición de electrones en una ligadura. Si la unión es perfectamente covalente,  $B_{AB}$  es un número entero. Si es iónica,  $B_{AB}$  es nulo, no se comparten electrones. Los casos intermedios indican los tipos de unión reales que no poseen carácter puro, iónico ni covalente.

En el trabajo original de Armstrong et al. este formalismo fue desarrollado para funciones de ondas semiempíricas de capa cerrada [27] y con posterioridad extendido a funciones de onda ab-initio de capa cerrada, capa abierta UHF [31] y además a modelos correlacionados [32]. Es necesario aclarar que estas extensiones se hicieron teniendo en cuenta las mismas definiciones usadas en capa cerrada y fueron contrastadas con los resultados numéricos que sustentaron dicha extensión en primera instancia.

Antes de terminar con esta exposición del análisis APS, hay que remarcar claramente dos características de este análisis:

i) está originado en una propiedad matemática (V.10b) y de ella se extraen las definiciones. Por ello tiene un carácter lógico pero

no posee significado físico claro, más allá de los resultados numéricos hallados.

Y la segunda, que no es independiente de la primera, sino más bien una consecuencia:

ii) el hecho i) por no poseer significado físico apriori, no puede revelar la naturaleza física de la unión química pues como hemos dicho surge de una propiedad matemática y no física. Luego puede considerarse un modelo teórico de naturaleza heurística.

Volveremos, en detalle, sobre todo cuando probemos que este análisis proviene de una base teórica firme, que además, nos permite establecer las correcciones necesarias para que las extensiones hechas sean modificadas en aras de la exactitud de los resultados teóricos y numéricos.

### V.3: El momento dipolar molecular:

El momento dipolar de una molécula es originado en el hecho de la existencia de cargas promovidas a los átomos, respecto de su estado libre, como también de la simetría de la estructura molecular.

Físicamente la existencia de momento dipolar indica una diferencia de densidad neta en una dirección del espacio.

Se conoce el hecho experimental que las moléculas (o las uniones) que poseen carácter iónico, tienen asociado un momento dipolar mayor que las covalentes.

El operador momento dipolar o momento de primer orden de la distribución de carga se define por:



$$\hat{\underline{d}} = - \sum_{i=1}^N \hat{\underline{r}}_i + \sum_A Z_A \underline{R}_A \quad (V.17a)$$

donde  $\hat{\underline{r}}_i$  es el operador posición del electrón i-ésimo y se suma sobre todos los electrones de la molécula.  $Z_A$  es el número atómico del núcleo A y  $\underline{R}_A$ , su posición. Entonces:

$$\hat{\underline{d}} = \hat{\underline{d}}_{el} + \hat{\underline{d}}_{nucl} \quad (V.17b)$$

donde, por la aproximación de Born-Oppenheimer, la contribución nuclear es constante para una dada conformación. Luego, utilizando un álgebra de trazas [25] se tiene que el valor medio del operador momento dipolar es:

$$\langle \hat{\underline{d}}_{el} \rangle = \underline{d}_{el} = \text{tr} (\hat{\underline{D}}_N \hat{\underline{d}}) \quad (V.18)$$

donde  $\hat{\underline{D}}_N$  es el operador estadístico del sistema [7,33] .

La expresión (V.18) después de un poco de álgebra, se transforma en términos de la base atómica del desarrollo CLOA:

$$\underline{d}_{el} = \sum_{\mu\nu} \underline{D}_{\mu\nu} \underline{d}_{\mu\nu} \quad (V.19)$$

donde  $\underline{D}_{\mu\nu}$  son los elementos de matriz del operador densidad reducido de 1er. orden y  $\underline{d}_{\mu\nu}$  son los elementos de matriz de operador momento dipolar en dicha base.

Es inmediato ver que la partición elemental de la densidad dipolar es:

$$\sum_{\mu\nu} \underline{D}_{\mu\nu} \underline{d}_{\mu\nu} = \left[ \sum_{\mu} \underline{D}_{\mu\mu} \underline{d}_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} \underline{D}_{\mu\nu} \underline{d}_{\mu\nu} \right] \quad (V.20)$$



donde el primer término del segundo miembro indica la contribución al momento dipolar de la distribución de la función atómica  $\mu$ -ésima, mientras que el segundo provee las contribuciones de interferencia.

Es inmediato ver que esta separación es posible hacerla por átomo y por unión, considerando a éstas como las subunidades constitutivas de la estructura molecular:

$$\begin{aligned} \tilde{d}_{el} = \sum_A \left\{ \sum_{\mu \in A} D_{\mu\mu} \tilde{d}_{\mu\mu} + \sum_{\substack{\mu \neq \nu \\ (\mu, \nu \in A)}} D_{\mu\nu} \tilde{d}_{\mu\nu} \right\} + \\ + 2 \sum_{A < B} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} D_{\mu\nu} \tilde{d}_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (V.21)$$

De aquí se observa claramente las contribuciones al momento dipolar: el primer término nos muestra las contribuciones atómicas al momento dipolar permanente y el segundo, tal vez el más interesante, la contribución de las uniones o el momento dipolar de la unión:

$$\tilde{d}_{el} = \tilde{d}_{átomo} + \tilde{d}_{unión}$$

donde:

$$\tilde{d}_{unión}^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu} \tilde{d}_{\mu\nu} \quad (V.22)$$

CAPITULO VI

## CAPITULO VI: TEORIA DE OPERADORES DENSIDAD REDUCIDOS.

### VI.1. Introducción.

En el tratamiento cuántico de los sistemas físicos, es necesario conocer el estado en que se encuentra dicho sistema para poder aplicar el formalismo y extraer la información que se requiere.

Existen, en general, la mayoría de las veces, una falta de determinación sobre el estado, por ejemplo, el estado de polarización de los fotones provenientes de una fuente luminosa no polarizada, el estado de los átomos de un haz emitido por una fuente a temperatura  $T$ , el estado de un electrón en un átomo, molécula o cristal, etc; el problema es cómo introducir en el formalismo la información incompleta que poseemos sobre el estado del sistema.

Para ello se introduce una herramienta matemática fundamental: el operador estadístico o densidad [34], que facilita la aplicación simultánea de los postulados de la mecánica cuántica y el cálculo de probabilidades.

En general, diremos que el estado del sistema puede ser  $|\Psi_1\rangle$  con probabilidad  $p_1$ ..., o  $|\Psi_M\rangle$  con probabilidad  $p_M$ . Donde obviamente  $\sum_{k=1}^M p_k = 1$ . Entonces decimos que estamos en una mezcla estadística de estados  $|\Psi_1\rangle \dots |\Psi_k\rangle \dots |\Psi_M\rangle$  con probabilidades  $p_1 \dots p_k \dots p_M$ .

Para fijar ideas, puede pensarse en un gas de moléculas donde los  $|\Psi_k\rangle$  son los posibles estados cuánticos de esas moléculas: fundamental y excitados o rotacionales, vibracionales, etc.

Queda así en evidencia que intervienen dos niveles di-

ferentes de probabilidades:

i) en la información inicial sobre el sistema (el estado del sistema, aquí no se conoce con certeza, pues  $\exists p_k \neq 0$ ): información estadística.

ii) concerniente a los postulados de la mecánica cuántica (determinaciones probabilísticas, aún cuando el estado inicial esté perfectamente determinado): información cuántica.

Un sistema descrito por una mezcla estadística de estados (con asignación de probabilidades  $p_k$  en el estado  $|\psi_k\rangle$ ) no debe ser confundido con un sistema tal que su estado  $|\Psi\rangle$  sea una superposición de estados:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k |\psi_k\rangle$$

En mecánica cuántica se diría que, en este estado el sistema posee una probabilidad  $|c_k|^2$  de hallarse en  $|\psi_k\rangle$ .

Puede notarse, debido a los efectos de interferencia, que son fundamentales en mecánica cuántica, y que aparece cuando se quiere obtener la norma al cuadrado del estado  $|\Psi\rangle$ , en la forma  $c_k^* c_l$ , que no es posible hacer una equivalencia con la probabilidad estadística, ya que las "sumas pesadas" que la definen no admiten términos de interferencia entre los estados de la mezcla estadística.

Podemos aquí establecer una distinción fundamental: si la mezcla estadística posee un solo estado con probabilidad unitaria, se dice que el estado es puro y estamos en el dominio de la mecánica cuántica. En cambio una mezcla estadística posee en general muchos estados y se la denomina estado mezcla, aquí el dominio es del formalismo estadístico.



Entonces podemos apreciar que, desde el estudio de un gas o líquido donde existen moléculas en distintos estados, hasta la estructura interna de un átomo, molécula o cristal, necesitamos de un formalismo más general que el de la mecánica cuántica, donde se expresen convenientemente los estados de las partículas constituyentes del sistema: este formalismo es el del operador densidad.

## VI.2: Definición y Significado Físico.

El operador estadístico de un sistema de N partículas  $\hat{\mathcal{D}}_N$ , en un estado puro [34], se define por:

$$\hat{\mathcal{D}}_N \equiv |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (\text{VI.1a})$$

en notación de Dirac, o bien en forma de núcleo de un operador integral:

$$\hat{\mathcal{D}}_N(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_N | \underline{x}'_1 \dots \underline{x}'_N) \equiv \Psi^*(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_N) \Psi(\underline{x}'_1 \dots \underline{x}'_N) \quad (\text{VI.1b})$$

donde  $|\Psi\rangle$  es la función de onda del estado del sistema de N partículas y  $\{\underline{x}_i\}$  representa el conjunto de coordenadas espaciales y de spin de las partículas.

De la misma manera se tiene, para un estado mezcla:

$$\hat{\mathcal{D}}_N = \sum_k p_k \Psi_k^*(\underline{1} \dots \underline{N}) \Psi_k(\underline{1}' \dots \underline{N}') \quad (\text{VI.1c})$$

donde  $p_k$  es la probabilidad del estado  $\Psi_k$  en el sistema físico.

Los  $\Psi_k$  son las funciones de onda que representan los estados posibles en la mezcla estadística [33].

A partir de  $\hat{\mathcal{D}}_N$  se definen los operadores estadísticos reducidos de orden  $q$  ó de  $q$ -partículas ( $N \geq q$ ),  $\hat{\mathcal{D}}_q$ , los cuales representan las distribuciones de  $q$ -ones o  $q$ -cuasi partículas [7,29,33] y cuya relación es:

$$\hat{\mathcal{D}}_q(x_1 \dots x_q | x'_1 \dots x'_q) = \int \dots \int \hat{\mathcal{D}}_N(x_1 \dots x_q, x_{q+1} \dots x_N | x'_1 \dots x'_q, x_{q+1} \dots x_N) dx_{q+1} \dots dx_N \quad (\text{VI.2})$$

De aquí los operadores de población de  $q$ -partículas u operadores de densidad de  $q$ -ones,  $\hat{\mathbb{D}}_q$ , se definen por [29] :

$$\hat{\mathbb{D}}_q = \binom{N}{q} \hat{\mathcal{D}}_q \quad (\text{VI.3})$$

donde  $\binom{N}{q}$  es el número combinatorio que representa la cantidad de  $q$ -ones en el sistema de  $N$  partículas indistinguibles.

Antes de terminar con las definiciones que nos ocupan veamos cuál es el significado físico de estos operadores. De la definición de  $\hat{\mathcal{D}}_N$  en términos de la función de onda y el significado de ésta, se desprende que el operador estadístico nos provee la función densidad de la distribución de las partículas como un todo. La reducción del mismo al orden  $q$  nos provee las distribuciones de  $q$ -ones, es decir quasi-partículas formadas por  $q$  partículas, sin ninguna restricción para las otras  $N-q$  partículas. Es decir la distribución de  $q$ -ones en un mar de  $q$ -ones.

Si  $q=1$  tenemos la distribución de partículas, en el caso que nos ocupa, electrones; si  $q=2$ , la distribución de pares,

que como cuasi-partícula, se denomina "parón" [37] etc.

Los elementos diagonales, es decir, cuando  $x_i = x'_i$  para todo  $i$ , se denominan las densidades. Las otras distribuciones de interferencia, que proveen los efectos cuánticos.

Para lo que sigue a continuación, es útil y necesario definir en una forma compacta el modo de escribir ciertas integrales en forma análoga al cálculo matricial mediante la operación denominada traza de un operador  $\hat{D}$ . Matemáticamente, la traza de un operador significa que se efectúa la integración sobre todo el dominio de la variable indicada. Por ejemplo, la reducción de un operador de  $N$ -partículas al orden  $q$  se define por:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{q+1 \dots N} \hat{D}_N &= \int \dots \int \hat{D}_N(x_1 \dots x_q, x_{q+1} \dots x_N | x'_1 \dots x'_q, x_{q+1} \dots x_N) dx_{q+1} \dots dx_N \\ &= \hat{D}_q(x_1 \dots x_q | x'_1 \dots x'_q) \quad \text{para } q \geq 1 \end{aligned} \quad (\text{VI.4})$$

donde  $\hat{D}_N$  y  $\hat{D}_q$  son los operadores de  $N$  y  $q$  partículas respectivamente.

Este procedimiento puede ser interpretado como la obtención de los sucesivos operadores marginales, tan habituales en teoría de probabilidades.

En el caso que nos ocupa, como hecho particular, podemos escribir la expresión (VI.2) como:

$$\hat{D}_q(x_1 \dots x_q | x'_1 \dots x'_q) = \text{Tr}_{q+1 \dots N} \hat{D}_N \quad (\text{VI.5})$$

A partir de ello, se puede definir la densidad de un ope-



rador dinámico  $\hat{\mathbb{B}}_q$  por:

$$\int \hat{\mathbb{B}}_q(x_1 \dots x_q) = \hat{\mathbb{B}}_q(x_1 \dots x_q | x_1 \dots x_q) \quad (\text{VI.6})$$

y en el caso particular en el cual  $\hat{\mathbb{B}}_q \equiv \hat{\mathbb{D}}_q$  podemos expresar la densidad de q-ones:

$$\int_q(x_1 \dots x_q) = \hat{\mathbb{D}}_q(x_1 \dots x_q | x_1 \dots x_q) \quad (\text{VI.7})$$

Recordemos ahora algunas propiedades que se derivan a partir de la definición [29] :

$$\text{i)} \quad \text{Tr}_{1 \dots q} (\hat{\mathbb{D}}_q) = 1 \quad (\text{VI.8a})$$

esta expresión representa la normalización o condición de distribución de probabilidad e inmediatamente:

$$\text{Tr} (\hat{\mathbb{D}}_q) = \binom{N}{q} \quad (\text{VI.8b})$$

que expresa la distribución de carga integrada y nos provee la cantidad de q-ones en el sistema.

$$\text{ii)} \quad \hat{\mathbb{D}}_q \geq 0 \quad \text{es un operador definido positivo.} \quad (\text{VI.8c})$$

$$\text{iii)} \quad \text{hermeticidad} \quad \hat{\mathbb{D}}_q = \hat{\mathbb{D}}_q^\dagger \quad (\text{VI.8d})$$

Estas tres condiciones definen un conjunto de operadores



que pueden eventualmente representar la distribución de q-ones, pero no obstante cumplir con los requisitos que cualquier distribución necesita, existe una condición más fuerte que todas ellas, en el sentido que las condiciones i) ii) y iii) son necesarias, pero no suficientes.

La suficiencia requiere que el operador  $\hat{\mathcal{P}}_q$  sea N-representable, o sea se derive de la expresión (V.1a,b). Es decir, debe existir una función de onda  $\Psi$  tal que se pueda obtener de ella  $\hat{\mathcal{P}}_N$  [33,35]. A partir de ello, pueden inferirse condiciones necesarias y suficientes para cada q.

### VI.3. Valores medios:

Con el propósito de completar las herramientas matemáticas para el uso futuro en este trabajo, vamos a definir en forma precisa, el concepto de valor medio o valor de expectación de un operador  $\hat{A}(\tilde{x}_1 \dots \tilde{x}_q | \tilde{x}'_1 \dots \tilde{x}'_q)$  de q-variables de la siguiente manera:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}_{1,2,\dots,q} (\hat{\mathcal{P}}_q \hat{A}) \quad (\text{VI.9})$$

donde  $\text{Tr}_{1,2,\dots,q}$  significa que la integración se realiza sobre las q variables con el peso del operador estadístico reducido  $\hat{\mathcal{P}}_q$ .

Veamos ahora cuál es el significado físico de  $\langle \hat{A} \rangle$ . El operador estadístico reducido de orden q, es expresable por medio del teorema de descomposición espectral [33]

$$\hat{D}_q = \sum_{\ell=1}^K \gamma_{\ell}^q |\chi_{\ell}^q\rangle \langle \chi_{\ell}^q| \quad (\text{VI.10})$$

donde  $\{\gamma_{\ell}^q : \ell = 1 \dots K\}$  es el conjunto de autovalores del operador y  $\{|\chi_{\ell}^q\rangle : \ell = 1 \dots K\}$  es el de autovectores. Los autoestados del operador estadístico reducido se denominan autoestados naturales del mismo. Si la  $q=1$ , distribución de una partícula: orbitales naturales, si  $q=2$ , geminales naturales, etc.

Nótese que (VI.10) nos muestra un estado mezcla pues hay varios estados de  $q$ -ones involucrados en el estado puro original definido por  $\hat{D}_N$  [30,38] .

Veamos en esta base de autofunciones de  $\hat{D}_q$  cómo se expresa el valor medio de  $\hat{A}$  . La expresión (VI.9) será explícitamente:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{k=1}^K \langle \chi_k^q | \hat{D}_q \hat{A} | \chi_k^q \rangle \\ &= \sum_{k=1}^K \gamma_k^q \langle \chi_k^q | \hat{A} | \chi_k^q \rangle \end{aligned} \quad (\text{VI.11})$$

Aquí ya tenemos expresado en detalle el valor medio de  $\hat{A}$  . Recordando que  $\text{tr}(\hat{D}_q) = 1$ , se tiene que  $\sum_{k=1}^K \gamma_k^q = 1$ , lo cual posee interpretación estadística [25,36] . Luego (VI.11) es el valor medio estadístico pesado por las  $\{\gamma_k^q\}$  de los valores medios cuánticos de  $\hat{A}$  en los autoestados  $\{|\chi_k^q\rangle\}$  . Entonces la interpretación de ensemble estadístico que se le puede asociar a  $\hat{D}_q$  nos provee para  $\hat{A}$

un valor medio ensemble cuántico sobre la función  $|\chi_k^q\rangle$ , [36].

El caso particular que nos ocupará de aquí en más en los desarrollos teóricos de este trabajo, es cuando  $\hat{A} \equiv \hat{\mathbb{D}}_q$ , es decir, queremos conocer valores medios cuánticos sobre ensembles o estados de distribución de q-ones. Será entonces:

$$\langle \hat{\mathbb{D}}_q \rangle_{\chi^q} = \text{tr} (\hat{\mathcal{P}}_q \hat{\mathbb{D}}_q) \quad (\text{VI.12})$$

que nos permite calcular el valor medio de ensemble cuántico de la población de q-ones; dicho de otra forma el número de ocupación medio.

Otra relación imprescindible es: en un sistema cerrado de N fermiones

$$\binom{N}{q} \geq \text{tr}_{1\dots N} (\hat{\mathcal{P}}_N \hat{\mathbb{D}}_q) = \binom{N}{q} \langle \hat{\mathbb{D}}_q \rangle_{\chi^q} \quad (\text{VI.13})$$

donde la integración se realiza sobre q-variables, pero debido a

las  $\binom{N}{q}$  distintas combinaciones de las N variables de  $\hat{\mathcal{P}}_N$ , se tiene la expresión final (VI.13). La igualdad en esta relación es válida si y sólo si cuando la ocupación es uniforme en todos los estados de los q-ones de la mezcla estadística que se produce al reducir el operador del caso puro  $\hat{\mathcal{P}}_N$  [30,38].

Aplicando la definición del valor medio (VI.9) a la función información de la distribución electrónica de q-ones, definida por:

$$\text{Inf}(\hat{D}_q) \equiv -\ln \hat{D}_q$$

se puede definir en forma general la información media o entropía de la distribución como [30]

$$S_q = -\text{tr}(\hat{D}_q \ln \hat{D}_q)$$

Debe notarse que  $S_q$  depende del orden  $q$  de la distribución reducida. Para un sistema dado, no es lo mismo para los electrones ( $q = 1$ ) que para la distribución de pares ( $q = 2$ ).

Utilizando la expresión para  $\hat{D}_q$  en su base natural (VI.10) se obtiene [30] :

$$S_q = \binom{N}{q}^{-1} \sum_l \gamma_l^q \ln \left( \binom{N}{q} \gamma_l^{q-1} \right)$$

donde  $\{\gamma_l \quad l = 1 \dots K\}$  son los números de ocupación o población electrónica de los estados naturales. Esto nos permite observar que  $S_q$  depende del tipo de función de onda utilizada. Por ejemplo, en el formalismo SCF de capa cerrada, cada spin-orbital aloja un electrón, cada germinal un parón y así siguiendo, luego en ese caso,

$$\gamma_i^q = 1 \quad \forall i=1, \dots, \text{occ} \quad \text{y por lo tanto}$$

$$S_q = \ln \binom{N}{q}$$



Esta expresión, es análoga a la asociada a la función entropía de un ensemble microcanónico, en el cual todos los estados son equiprobables o bien la diversidad posible es mayor. No obstante, para evitar paradojas falsas, debe notarse que en el formalismo SCF, hay más estados que los  $\binom{N}{q}$  ocupados, luego en general se tiene:

$$S_q \gg \ln \binom{N}{q}$$

que, de acuerdo a la teoría mecánica estadística, sería absurdo, de no mediar la aclaración más arriba indicada.

Recordando que las magnitudes electrónicas en la hipótesis de Born-Oppenheimer, son funciones paramétricas de las conformaciones nucleares, es decir:

$$S_q \equiv S_q(\{R_A: A = 1 \dots M\})$$

es fácil observar que la entropía e información media en el formalismo SCF, es constante frente a cambios en la conformación nuclear. Luego  $S_q$  no puede indicar ningún tipo de cambio en la evolución electrónica de los supersistemas durante una reacción o vibración, etc.

El incremento en la entropía nos indica qué estados vacantes se han ido poblando y así hay mayor grado de desorden o "densidad" de estados con población no nula. Esto indica que, imaginariamente, si relajamos las restricciones de ocupación uniforme del formalismo SCF de capa cerrada, la información sobre el sistema decrece y por lo tanto la entropía debe aumentar como es usual ante la

pérdida de información.

También se puede decir que el incremento asociado a la entropía se produce al pasar de una función de capa cerrada a una de capa abierta, en el sentido amplio, es decir, una de calidad MC-SCF, en la cual habrá más estados electrónicos disponibles para el reordenamiento de la nube electrónica.

#### VI.4. Valores medios en la aproximación de Born-Oppenheimer (BO).

La teoría que continuará a este capítulo necesita de la evaluación de los valores medios en moléculas. Según hemos visto, en el Capítulo I, la única aproximación que permite calcular con rigor las funciones de onda electrónica moleculares, es la aproximación de B.O.

Por ello, es necesario mostrar cuál es la influencia de la parte nuclear en la evaluación de los mencionados valores medios.

En esta aproximación, la solución de la ecuación de Schrödinger es separable en una función electrónica y una nuclear (cf. Cap.I):

$$\begin{aligned} \Psi(\{x_i, i = 1 \dots N\}, \{R_A: A = 1 \dots M\}) = \\ = \Psi^{el}(\{x_i\}, \{R_A\}) \Psi^{nucl}(\{R_A\}) \end{aligned} \quad (VI.14)$$

donde  $\Psi^{el}$  y  $\Psi^{nucl}$  son las mencionadas partes electrónica y nuclear respectivamente y  $\{x_i\}$ ,  $\{R_A\}$  son los conjuntos de variables electrónicas y nucleares respectivamente. Esto nos conduce a la

expresión para el operador estadístico:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{D}}_N(\{\tilde{x}_i\} \{\tilde{R}_A\} | \{\tilde{x}'_i\} \{\tilde{R}'_A\}) &= \Psi^{el*}(\{\tilde{x}_i\}, \{\tilde{R}_A\}) \Psi^{nuc1*}(\{\tilde{R}_A\}) \Psi^{el}(\{\tilde{x}'_i\} \{\tilde{R}'_A\}) \\ &\quad \cdot \Psi^{nuc1}(\{\tilde{R}'_A\}) \\ &= \Psi^{nuc1*}(\{\tilde{R}_A\}) \Psi^{nuc1}(\{\tilde{R}'_A\}) \Psi^{el*}(\{\tilde{x}_i\} \{\tilde{R}_A\}) \Psi^{el}(\{\tilde{x}'_i\} \{\tilde{R}'_A\}) = \\ &= \hat{\mathcal{D}}^{nuc1} \otimes \hat{\mathcal{D}}^{el} \end{aligned} \quad (VI.15)$$

De tal forma, la separabilidad de la solución de la ecuación de Schrödinger nos conduce a la factorización del operador estadístico.

Como la aproximación de B.O. considera a los núcleos fijos a sus posiciones, las coordenadas fundamentales son las electrónicas, las cuales son tratadas en forma cuántica. Las coordenadas nucleares se comportan como parámetros, es decir, cada conjunto  $\{\tilde{R}_A\}$  es una conformación geométrica que influye en forma paramétrica en las propiedades electrónicas.

Sentado el hecho del tipo de dependencia de las coordenadas nucleares, vemos que no es necesario tener en cuenta el operador estadístico nuclear en la evaluación de los valores medios.

Sea  $\hat{\mathcal{D}}$ , un operador el cual depende de las coordenadas electrónicas y nucleares. Queremos conocer su valor medio en el estado molecular  $\Psi$ . En términos del operador estadístico  $\hat{\mathcal{D}}$ , se tiene (VI.9):



$$\langle \hat{B} \rangle = \text{tr} (\hat{\rho} \hat{B}) \quad (\text{VI.16a})$$

y haciendo uso explícito de la expresión (VI.15):

$$\begin{aligned} \langle \hat{B} \rangle &= \text{tr} ((\hat{\rho}^{\text{nucl}} \otimes \hat{\rho}^{\text{el}}) \hat{B}) = \\ &= \int \Psi^{\text{nucl}}{}^*(\tilde{R}) \left[ \int \Psi^{\text{el}}{}^*(\tilde{x}, \tilde{R}) \hat{B}(\tilde{x}, \tilde{R}) \Psi^{\text{el}}(\tilde{x}, \tilde{R}) d\tilde{x} \right] \Psi^{\text{nucl}}(\tilde{R}) d\tilde{R} \\ &= \int \Psi^{\text{nucl}}{}^*(\tilde{R}) \langle \hat{B} \rangle^{\text{el}}(\tilde{R}) \Psi^{\text{nucl}}(\tilde{R}) d\tilde{R} \end{aligned} \quad (\text{VI.16b})$$

donde  $\tilde{R}$  y  $\tilde{x}$  representan a los conjuntos de coordenadas nucleares y electrónicas respectivamente.

Como hemos mencionado, la aproximación de BO considera a los núcleos fijos, por ello, la función de onda nuclear se comporta como una función generalizada "delta de Dirac", de su posición:

$$|\Psi^{\text{nucl}}(\tilde{R})|^2 \sim \delta(\tilde{R} - \tilde{R}_0) \quad (\text{VI.17})$$

la cual, determina la integral (VI.16) por:

$$\langle \hat{B} \rangle = \langle \hat{B} \rangle^{\text{el}}(\tilde{R}_0) \quad (\text{VI.18})$$

en la conformación geométrica  $\{\tilde{R}_0\}$ .

En el caso molecular, el operador  $\hat{B}$  puede ser expresado en forma general, como la suma de otros operadores, los cuales dependen sólo de las coordenadas nucleares solamente, las electrónicas solamente y de ambos, matemáticamente:

$$\hat{B} = \hat{B}_1(\tilde{R}) + \hat{B}_2(\tilde{x}) + \hat{B}_3(\tilde{x}, \tilde{R}) \quad (\text{VI.19})$$



Luego, la expresión del valor medio (VI.16a)

$$\langle \hat{B} \rangle = \iint \psi^{\text{nuc1}}{}^*(\underline{R}) \psi^{\text{el}}{}^*(\underline{x}, \underline{R}) \{ \hat{B}_1(\underline{R}) + \hat{B}_2(\underline{x}) + \hat{B}_3(\underline{x}, \underline{R}) \} \psi^{\text{el}}(\underline{x}, \underline{R}) \psi^{\text{nuc1}}(\underline{R}) d\underline{R}$$

y desarrollando la expresión

$$\begin{aligned} \langle \hat{B} \rangle = & \int \psi^{\text{nuc1}}{}^*(\underline{R}) \hat{B}_1(\underline{R}) \psi^{\text{nuc1}}(\underline{R}) d\underline{R} + \int \psi^{\text{el}}{}^*(\underline{x}, \underline{R}_0) \hat{B}_2(\underline{x}) \psi^{\text{el}}(\underline{x}, \underline{R}_0) d\underline{x} \\ & + \iint \psi^{\text{el}}{}^*(\underline{x}, \underline{R}) \psi^{\text{nuc1}}{}^*(\underline{R}) \hat{B}_3(\underline{x}, \underline{R}) \psi^{\text{nuc1}}(\underline{R}) \psi^{\text{el}}(\underline{x}, \underline{R}) d\underline{R} d\underline{x} \quad (\text{VI.20}). \end{aligned}$$

Analicemos término a término la última expresión. El primero de ellos queda "congelado" en la conformación geométrica  $\{\underline{R}_0\}$  por la forma de la función de onda expresada por (VI.17):  $\hat{B}_1(\underline{R}_0)$ . El segundo, sólo depende de las coordenadas electrónicas, entonces esto significa que este valor medio electrónico, depende de  $\{\underline{R}_0\}$  paramétricamente:  $\langle \hat{B}_2 \rangle^{\text{el}}(\underline{R}_0)$ .

El último término posee las mismas características que el anterior, es un valor medio electrónico, que se "congela" debido a la parte nuclear:  $\langle \hat{B}_3 \rangle^{\text{el}}(\underline{R}_0)$ .

Luego, el valor medio de  $\hat{B}$  se expresa:

$$\langle \hat{B} \rangle = \hat{B}_1(\underline{R}_0) + \langle \hat{B}_2 \rangle^{\text{el}}(\underline{R}_0) + \langle \hat{B}_3 \rangle^{\text{el}}(\underline{R}_0) \quad (\text{VI.21})$$

El primer término es una constante, no cambia sino sólo ante cambios en la conformación geométrica, entonces no influyen en

las propiedades electrónicas, en una dada conformación. Los demás términos son valores medios electrónicos.

De acuerdo a la discusión precedente sobre la evaluación de los valores medios en la aproximación BO, podemos concluir:

$$\langle \hat{B} \rangle = \text{tr} (\hat{\rho} e^{i\hat{B}}) \equiv \langle \hat{B} \rangle_{\tilde{R}_0} \quad (\text{VI.22})$$

es decir, que en dicha evaluación, sólo es necesario el operador estadístico electrónico.

CAPITULO VII

CAPITULO VII: ANALISIS POBLACIONAL ELECTRONICO: TECRIA GENERAL DE  
LA PARTICION.

VII.1: Definición, interpretación e importancia.

Sea un sistema formado por elementos indistinguibles, es decir, que cada elemento componente posee las mismas propiedades individuales. De manera arbitraria se puede asociar funciones específicas a la estructura del sistema. Denominaremos subunidades a estas funciones, que obviamente son realizadas por los elementos componentes.

De manera general en este contexto es posible definir un análisis poblacional o partición de la población como la distribución de los elementos componentes, de acuerdo a las subunidades a las que se encuentran asociados y por lo tanto la determinación de la cantidad de ellos que se halla involucrada en las funciones que cumplen las mismas.

Esta definición posee un alcance general, pues es aplicada a cualquier sistema físico, biológico, social, etc, con las hipótesis de indistinguibilidad de sus componentes y que se le puede asociar una estructura dividida en subunidades funcionales.

Los sistemas particulares que nos ocupan en el presente trabajo, son los sistemas moleculares. Los elementos en estos sistemas son los electrones o las quasipartículas "parones" [37] o cualquier otro tipo de asociación electrónica. La mencionada estructura la conforman los núcleos atómicos que definen el sistema molecular y las subunidades, siguiendo el concepto clásico, son: los átomos y las uniones, que se comportan como las regiones diferenciadas en



el sistema. Esta división entre átomos y uniones como subunidades funcionales es arbitraria, pero es físicamente plausible pues seguiremos un tratamiento paralelo con los conceptos clásicos, sobre los cuales descansa toda la teoría de la valencia y son los que nos proveen además, el soporte experimental con el cual constatar nuestras hipótesis.

El análisis poblacional electrónico en moléculas nos permite determinar la distribución electrónica molecular y, a partir de ello, derivar las propiedades electrónicas. Además, hacer un modelo cuantitativo de la unión química, a través de la aplicación del operador estadístico que contiene toda la información para este objetivo.

El análisis poblacional significa particionar la densidad electrónica y agruparla en las subunidades: átomos y uniones. Esto revela cuánta población de electrones se comporta como atómica y cuánta interviene en la formación de las uniones. También provee la población electrónica o la cantidad de electrones que cada átomo pone en juego en cada unión que forma.

La partición de la densidad electrónica es útil, no sólo en el conocimiento de las propiedades físicas de sistemas moleculares aislados, sino en el estudio de los reordenamientos moleculares, por ejemplo: reacciones o las interacciones moleculares, fenómenos éstos que involucran transferencia de carga entre distintas regiones de los sistemas moleculares. De esta forma se puede seguir la ruptura y formación de ligaduras para una descripción más precisa del mecanismo de reacción y la naturaleza de las mismas, a partir de un formalismo riguroso de origen cuántico.

## VII.2: Condiciones de la partición: [39].

En el apartado anterior definimos y establecimos la importancia y el alcance del análisis poblacional. Por supuesto, es necesario darle forma en lenguaje matemático y establecer las condiciones que ésta debe cumplir para ser una partición de la densidad.

En primera instancia, se debe decidir por medio de cuál operador cuántico se describirá la distribución electrónica; en este punto no hay ambigüedad pues el operador que la describe existe y está bien definido. Este es el operador densidad de q-ones,  $\hat{\mathbb{D}}_q$  [7,29], el cual está relacionado con su correspondiente operador estadístico  $\hat{\mathcal{D}}_q$  por medio de la fórmula (VI.3).

Si  $q = 1$ , primer orden en la reducción,  $\hat{\mathbb{D}}_1 = N \hat{\mathcal{D}}_1$ , es la distribución de carga o de 1-partícula, si  $q = 2$ , 2do. orden,  $\hat{\mathbb{D}}_2 = \binom{N}{2} \hat{\mathcal{D}}_2$ , la densidad de pares, etc.

Ahora establecemos nuestra hipótesis general sobre la estructura del análisis poblacional, las expresiones matemáticas que lo representan y las condiciones físicas que debe cumplir:

a. Debe existir una funcional  $\mathbb{F}$  del operador densidad  $\hat{\mathbb{D}}_q$ , la cual, de su aplicación sobre el mismo, nos provea un número proporcional al número de q-ones en el sistema. Matemáticamente:

$$\mathbb{F}(\hat{\mathbb{D}}_q) = f(N) \binom{N}{q} \quad (\text{VII.1a})$$

donde  $f(N)$  es una función del número de electrones solamente y no reducible a una función de  $\binom{N}{q}$ . Es decir,  $f(N) \neq f\left(\binom{N}{q}\right)$ .

$\mathbb{F}$  se denomina funcional generadora del análisis poblacional.

b. La funcional  $\mathbb{F}$  no puede elegirse arbitrariamente, pues se corre el riesgo que dicha elección no tuviese significado físico preciso y aún ninguno. Esto fuerza a  $\mathbb{F}$  a tener un claro significado físico, es decir, debe ser construida a partir de un procedimiento conceptual claro, lo más simple posible, que derive de un hecho físico reproducible y de carácter general.

c. La expresión  $\mathbb{F}(\hat{\mathbb{D}}_q)$  debe poder representarse como suma de varios términos monoatómicos, biatómicos y poliatómicos, dependiendo esto del orden  $q$  de la densidad particionada y de las subunidades definidas para describir la partición:

$$\begin{aligned} \mathbb{F}(\hat{\mathbb{D}}_q) &= f(N) \binom{N}{q} = \\ &= \sum_A W_A + \sum_{A,B} W_{AB} + \dots + \sum_{A,B,C,\dots} W_{ABC\dots} \quad (\text{VII. 1b}) \end{aligned}$$

donde  $W_A, W_{AB}\dots W_{ABC}\dots$  representan las contribuciones monoatómicas, biatómicas... poliatómicas o las asociadas a las subunidades elegidas respectivamente.

Obsérvese que esta última condición impone una restricción muy fuerte sobre la forma matemática de  $\mathbb{F}$ .

### VII.3. Clasificación de las particiones: [39].

Es posible pensar en varios tipos de análisis poblacionales o particiones de acuerdo a la expresión (VII.1b), es decir, la variedad de formas matemáticas que puede adoptar  $\mathbb{F}$ .

Existen dos casos particulares, a partir de los cuales



y debido a su fundamental importancia y significado físico, estamos en condiciones de obtener en forma inmediata la funcional  $\mathbb{F}$ , de manera sencilla. Permítasenos investigar estas expresiones.

Recordando la expresión (VI.7) y representándola en términos del formalismo de trazas se tiene la integración de la densidad de q-ones:

$$\text{tr}_{1\dots q} (\hat{\mathbb{D}}_q) = \int \dots \int \hat{\mathbb{D}}_q(x_1 x_2 \dots x_q | x_1 x_2 \dots x_q) dx_1 \dots dx_q = \binom{N}{q} \quad (\text{VII.2})$$

La otra expresión conocida se relaciona con el valor medio del operador densidad de q-ones (VI.12)

$$\langle \hat{\mathbb{D}}_q \rangle_{\chi^q} = \text{tr}_{1\dots q} (\hat{\mathbb{P}}_q \hat{\mathbb{D}}_q)$$

Este es el valor medio de la población de quasipartícula q-ones por estado ocupado  $\chi^q$ . Por lo tanto, para el sistema, se tiene (VI.13):

$$\binom{N}{q} \langle \hat{\mathbb{D}}_q \rangle_{\chi^q} = \text{tr}_{1\dots q} (\hat{\mathbb{D}}_q^2) \quad (\text{VII.3})$$

Teniendo en cuenta que  $\langle \hat{\mathbb{D}}_q \rangle$  es sólo función del número N de partículas en el sistema, podemos analizar estas dos expresiones: (VII.2) y (VII.3).

Veamos los significados físicos de esas expresiones:

i)  $\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_q) = \binom{N}{q}$  significa que la densidad de q-ones está particionada. Esta funcional, la traza, es la suma de los elementos diago-



nales de  $\hat{\mathbb{D}}_q$ . De acuerdo al significado físico de estos elementos (cf. Cap. VI) como las poblaciones de q-ones en las funciones  $\chi^q$  en que se expresa  $\hat{\mathbb{D}}_q$ , se tiene la distribución de q-ones en las subunidades.

ii) la otra expresión (VII.3) es la partición de la densidad de q-ones de manera estadística pues está expresada mediante una funcional, la cual nos provee la distribución estadísticamente "pesada" de las poblaciones:  $\text{Tr}(\hat{\mathbb{D}}_q^2)$ .

Es posible, bajo ciertas condiciones, obtener la expresión potencial  $\hat{\mathbb{D}}_q^n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , como una función de  $\hat{\mathbb{D}}_q$  o  $\hat{\mathbb{D}}_q^2$  [30]. Por lo tanto es fácil ver que existen tantos tipos de particiones como distintos  $n$ . Este procedimiento sólo posee un basamento lógico-matemático, es decir, se deriva de una simple expresión de equivalencia matemática y no una base física concreta, por lo tanto, toda partición fundada en ello, es dudosa desde el punto de vista físico, excepto que se la relacione con procedimientos físicos que la sustenten.

Por ello las expresiones (VII.2) y (VII.3) representan algunos tipos de partición aceptables desde el punto de vista físico para una teoría de la unión.

De acuerdo a la última discusión sobre estos dos ejemplos de funcionales, que proveen un claro significado físico al procedimiento de partición de la densidad de q-ones, pensamos que es lo suficientemente general para intentar dar una clasificación a partir de su forma matemática.

1) el tipo de partición representado por (VII.2) es generada por una funcional lineal de  $\hat{\mathbb{D}}_q$ : la traza. Por lo tanto, todo análisis poblacional generado por una funcional lineal se llamará: análisis poblacional lineal.

2) en el otro ejemplo la funcional generadora es no lineal:  $\text{tr}[(\dots)^2]$ . Luego toda partición generada por una funcional  $\mathbb{F}$  no lineal, se denominará análisis poblacional no lineal.

Por lo tanto, con estas denominaciones es sencillo observar que el tipo de análisis lineal no es más que una generalización del tipo de análisis poblacional de Mulliken (Cap.V).

Si  $q = 1$ , nos referimos al operador densidad de partículas o de carga  $\hat{\mathbb{D}}_1$ , luego vale las relaciones (V.6):

$$\text{tr}(\mathbb{P} \mathbb{S}) = N$$

donde  $\mathbb{P}$  y  $\mathbb{S}$  son las matrices de carga y órdenes de unión y de "overlap" respectivamente en base de orbitales atómicos (AO) y que ella nos conduce a la relación (VII.7b):

$$\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_1) = N$$

de donde se puede observar que esta relación es un caso particular de la expresión (VII.2).

De ahí que tal relación esté asociada al análisis poblacional del tipo Mulliken. Luego es claro que este tipo de análisis es lineal.

La versión lineal de segundo orden  $\hat{\mathbb{D}}_2$  o análisis poblacional de parones, fue realizada por K. Ruedenberg [40] y se expresa por:

$$\text{tr}_{1,2} \hat{\mathbb{D}}_2 = \binom{N}{2} \quad (\text{VII.4})$$

Teniendo en cuenta la expresión matemática del análisis poblacional lineal (VII.1a) se puede observar que para el análisis lineal de Mulliken, se tiene:

$$\overline{H} \equiv \text{tr} ( ) \quad y \quad f(N) \equiv 1$$

Ahora, analicemos el ejemplo no lineal: el análisis de Armstrong, Perkins y Stewart (APS) de capa cerrada [27] .

Si expresamos  $\hat{\mathbb{D}}_1$  en su representación matricial, en términos de la base ortonormal  $\{ \Phi_\mu : \mu = 1 \dots K \}$  (OAO) se obtiene la relación:

$$1/2 \sum_{\mu, \nu} | \mathbb{D}_{\mu, \nu} |^2 = N$$

Es fácil ver que esta relación satisface todos los requerimientos para ser una partición. Para verlo en forma clara escribámosla en una expresión más compacta:

$$\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_1^2) = 2N \quad (\text{VII.5})$$

o bien como hemos visto en el apartado 2 de este capítulo:

$$N \langle \hat{\mathbb{D}}_1 \rangle = \text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_1^2)$$

Este tipo de relación es un caso particular de lo establecido en (VII.3). La deducción de este tipo de partición, sus resultados numéricos y sus extensiones serán estudiados en detalle en los siguientes tres capítulos. Mencionaremos aquí que este tipo de análisis poblacional es del tipo no lineal y se denomina en forma



particular: análisis poblacional estadístico. Para distinguirlo del análisis APS, el cual quedará incluido y generalizado por éste, le asignaremos la sigla (SPA, "statistical population analysis"). La razón del nombre se funda en que está realizado sobre el cálculo del valor medio del operador densidad de carga, en forma estadística.

Aquí, con respecto a (VII.1a) se tiene:

$$\mathbb{F} = \text{tr} [(\dots)^2] \quad \text{o} \quad \mathbb{F} = N \langle \dots \rangle$$

$$\text{y} \quad f(N) = 2$$

#### VII.4. Extensiones para $q \geq 1$ : [38] .

El análisis poblacional queda definido, como su forma general lo indica (VII.1a), para cualquier valor de  $q$ , de acuerdo a la particular densidad de  $q$ -ones que se quiera particionar.

Permitásenos en este apartado analizar el significado de cada partición de acuerdo al valor de  $q$ :

i) caso  $q = 1$ . Significa que la partición se realiza sobre la densidad electrónica de 1-partícula. Es posible mediante ello definir magnitudes tales como cargas orbitales, globales, no compartidas, de promoción, valencias, multiplicidad de la ligadura, etc. De tal manera toda la teoría clásica de la valencia queda incluida dentro del marco teórico de la física cuántica.

La representación del operador  $\hat{\mathbb{D}}_1$  es como sigue:

$$\text{operador} \quad \hat{\mathbb{D}}_1 \longrightarrow \hat{\mathbb{D}}_1(\underline{x}|\underline{x}') \longrightarrow \mathbb{D}_{\mu\nu}$$



donde  $\hat{\mathbb{D}}_1(\underline{x}|\underline{x}')$  es la representación en el espacio de las coordenadas espaciales y  $\mathbb{D}_{\mu\nu}$  su representación matricial en la base  $\{\Phi_\mu: \mu = 1 \dots K\}$ . En la representación matricial puede observarse que los índices representan a qué funciones de base atómicas están asociados los elementos de  $\hat{\mathbb{D}}_1$  y como son dos índices, ellos pueden bien pertenecer al mismo átomo o bien a distintos y por lo tanto se pueden definir a partir de esto, magnitudes monocéntricas; atómicas y bicéntricas; biatómicas, como hemos mencionado.

ii) caso  $q > 1$ . En este caso, tratamos con operadores de densidad de quasi-partículas q-ones: parones (pares electrónicos), triones, etc.  $\hat{\mathbb{D}}_q$  describe dicha distribución. Matemáticamente su representación en el espacio de las coordenadas de posición se hace sobre dos conjuntos de variables: (cf. Cap. VI):  $(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_q)$  y  $(\underline{x}'_1 \dots \underline{x}'_q)$ :

$$\hat{\mathbb{D}}_q \longrightarrow \hat{\mathbb{D}}_q(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_q | \underline{x}'_1 \dots \underline{x}'_q) \longrightarrow (\mathbb{D}_q)_{ab}$$

análogamente al caso  $q = 1$ . Los subíndices a y b representan el elemento de matriz de  $\hat{\mathbb{D}}_q$  entre las dos funciones de q-coordenadas  $\chi_a^q(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_q)$  y  $\chi_b^q(\underline{x}'_1 \dots \underline{x}'_q)$ .

Como cada función de las q-variables, se pueden expresar como productos de las funciones atómicas de una variable, se tienen q-índices para la función  $\chi_a^q$  y la misma cantidad para  $\chi_b^q$ :

$$(\mathbb{D}_q)_{ab} \longrightarrow (\mathbb{D}_q)_{\mu_1 \dots \mu_q \nu_1 \dots \nu_q}$$

donde  $\mu_i$  y  $\nu_i$  son índices atómicos.

Este hecho nos permite definir magnitudes policéntricas.

es decir magnitudes que representen propiedades multiatómicas, propias de la distribución electrónica con  $q \geq 1$ . A partir de ello, se pueden definir nuevas subunidades electrónicas. De esto nos ocuparemos en más detalle en el Capítulo IX.

El caso  $q \geq 1$  pareciera ser la generalización de la teoría de la valencia ( $q = 1$ ) la cual está asentada en la distribución de carga (1er. orden). Podría denominarse "teoría de la valencia extendida o hipervalencia", en la cual, como hemos reseñado, se harían evidentes ciertas propiedades que no aparecían en la distribución de 1er. orden.

Por último, es importante hacer notar que estas hipótesis son válidas cualquiera sea la calidad de la función de onda utilizada (semiempírica, ab initio, ab initio más correlación, etc), pues todo lo apuntado sólo depende de  $\hat{D}_q$  y no de su particular estructura.

CAPITULO VIII

CAPITULO VIII: TEORIA DE LA VALENCIA Y LA UNION QUIMICA: EL ANALISIS  
POBLACIONAL ESTADISTICO DE 1er.ORDEN-FORMULACION SCF  
DE CAPA CERRADA Y SCF-UHF .

Veremos ahora que la teoría de la valencia y la ligadura están incluidas en el análisis poblacional de primer orden. En este capítulo desarrollaremos estos resultados y los especializaremos en los formalismos de la función de onda electrónica de Hartree-Fock de capa cerrada y Hartree-Fock irrestricto.

VIII.1: Planteo del problema:

El análisis poblacional de primer orden es la partición de la densidad electrónica de 1-partícula o de carga, y por ello está sustentado en el operador  $\hat{D}_1$ .

Como hemos indicado anteriormente, el modelo SCF de capa cerrada ha sido aplicado, satisfactoriamente al análisis poblacional de primer orden por Mulliken [26] y Armstrong et al. [27]. A partir de esos modelos de particionamiento de la densidad electrónica fue posible definir magnitudes experimentalmente conocidas como las multiplicidades de las mismas, la valencia y la transferencia de carga entre átomos.

En el capítulo anterior, hemos mostrado las desventajas de ambas particiones y su alcance. La partición de Mulliken si bien posee un preciso significado físico y cumple con todas las condiciones para ser una partición de la densidad, no es satisfactoria en cuanto a que sus resultados numéricos no ofrecen una visión intuitiva ni cuantitativa de la naturaleza de la ligadura, tal cual nos muestra la base experimental de la química clásica. La partición APS, si bien



manifiesta su acuerdo cercano a las mencionadas nociones, aún numéricamente, su deducción no posee base física sólida y su alcance se reduce al caso de capa cerrada. Las extensiones a los formalismos más sofisticados, UHF [31] y CI [32] se realizaron sobre bases heurísticas y su verificabilidad es sólo de manera numérica. No es por lo tanto posible obtener conclusiones muy sólidas sobre este argumento.

Debido a estas deficiencias, es menester, para asegurarse la validez de las extensiones mencionadas, probar que ellas se deducen mediante conceptos físicos fundamentados y reobtener por dichos medios las definiciones correctas para poder compararlas.

El planteo es el siguiente:

- i) Se evalúa la expresión (VI.13) ó (VII.3) para obtener el número de partículas, por medios estadísticos.
- ii) Se particiona la expresión obtenida en i) y de acuerdo a las subunidades definidas, se tienen las contribuciones a dicho número.

Debido a que este formalismo nos provee una base física rigurosa para el análisis APS y nos brinda el punto de partida para la extensión formal a los demás tipos de función de onda, de aquí en más le daremos un nombre nuevo: análisis poblacional estadístico (cf. Cap. VII), cuya sigla sería la misma APS, pero, para no confundirnos y hacerlo más general, pues éste vale para cualquier calidad de función de onda, le estableceremos la sigla del idioma inglés: SPA (statistical population analysis).

#### VIII.2.1: Teoría de la Partición, en el caso SCF de capa cerrada.

El operador estadístico reducido de primer orden, con la

dependencia del spin integrada, se expresa en la base de orbitales moleculares (MO):  $\{|\chi_i\rangle; i = 1 \dots K\}$ , en notación de Dirac:

$$\hat{D}_1 = \sum_{i=1}^K \gamma_i |\chi_i\rangle \langle \chi_i| \quad (\text{VIII.1})$$

Nótese que los MO son orbitales naturales, aquéllos que son autoestados del operador  $\hat{D}_1$ , en el modelo SCF de capa cerrada. Los  $\{\gamma_i; i = 1 \dots K\}$  son los autovalores del operador estadístico, o sea las correspondientes probabilidades de ocupación de los  $\chi_i$ . (cf. Cap. VI).

En la base ortonormal de orbitales atómicos (OAO):

$\{|\nu\rangle; \nu = 1 \dots K\}$ , se expresa:

$$\hat{D}_1 = \sum_{\mu} \sum_i \gamma_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* |\mu\rangle \langle \nu| \quad (\text{VIII.2})$$

donde  $\{c_{\mu i}\}$  son los coeficientes del desarrollo CLOA, por medio del cual se expanden los MO. (II.6).

La estructura matemática de  $\hat{D}_1$  (VIII.1) nos muestra inmediatamente que los electrones están en una mezcla estadística pues cada uno de ellos se encuentra en un mar de electrones [29]. Por lo tanto, evaluando el valor medio de ensemble estadístico para el operador densidad de primer orden  $\hat{D}_1$  [36]:

$$\langle \hat{D}_1 \rangle = N \langle \hat{D}_1 \rangle = N \text{tr} (\hat{D}_1^2) \quad (\text{VIII.3})$$

donde hemos utilizado las expresiones (VI.3) y (VI.9) y luego de

unos pocos pasos algebraicos [36] y teniendo en cuenta que en el modelo de capa cerrada:

$$\hat{\mathbb{P}}_1^2 = \frac{2}{N} \hat{\mathbb{P}}_1 \quad \text{o} \quad \hat{\mathbb{D}}_1^2 = 2 \hat{\mathbb{D}}_1 \quad (\text{VIII.4})$$

se obtiene [30] :

$$\langle \hat{\mathbb{D}}_1 \rangle = 2 \quad (\text{VIII.5})$$

Nótese que la duodempotencia de  $\hat{\mathbb{D}}_1$  (VIII.4) es la base lógica del análisis APS.

El significado físico de (VIII.5) es claro. Según la discusión sobre los significados de los valores medios (cf. Cap. VII) sobre ensembles estadísticos, este valor medio indica la población media pesada sobre el ensemble de la ocupación de los MO. De acuerdo al formalismo de Hartree-Fock en capa cerrada, cada orbital molecular aloja dos electrones. Por ello el número de ocupación es uniforme y por lo tanto debe ser dos. De esta manera lo expresa (VIII.5).

A partir de (VIII.5) y (VI.13) estamos en condiciones de justificar la expresión del análisis poblacional por medios físicos:

$$N \langle \hat{\mathbb{D}}_1 \rangle = \text{tr} (\hat{\mathbb{D}}_1^2) = 2N \quad (\text{VIII.6})$$

Nótese que, de acuerdo a (VI.13), el número de partículas es menor o igual que  $\text{tr}(\hat{\mathbb{P}}_N \hat{\mathbb{D}}_1)$ , pero aquí resulta igual a  $2N$  que es mayor. Pero esto se debe a que ha integrado en el spin y al tomar  $\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_1^2)$  estoy considerando dos veces los elementos no diagonales y (VI.13) se representa sin esa integración, es decir, considerando la dependencia de spin.



La expresión (VIII.6) es la representación del número de partículas N de acuerdo al valor medio sobre el ensemble estadístico de las mismas, o dicho en otros términos, la partición de la densidad de partículas pesada por su distribución estadística. La expresión (VIII.6) es la misma que se generó en el análisis APS.

Entonces, expresando (VIII.6) en términos de los elementos de matriz de  $\hat{D}_1$  en la base atómica ortonormalizada:

$$1/2 \sum_{\mu, \nu} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 = N \quad (\text{VIII.7})$$

donde

$$\mathbb{D}_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad \text{con } n_i = 2 \quad \forall i \in \text{occ} \text{ y}$$

occ: conjunto de MO ocupados.

La expresión (VIII.7) es una suma de términos a) atómicos, si ambos índices de las funciones atómicas pertenecen al mismo átomo, y b) biatómicos o términos de ligadura, si los índices pertenecen a distintos átomos.

Luego de esta manera tendremos:

$$N = 1/2 \sum_A \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in A}} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{A, B} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{VIII.8})$$

donde A y B representan los átomos, y la "comilla" sobre la sumatoria indica que el término en que A=B no aparece.

Mediante un reordenamiento de los términos de (VIII.8) para hacer explícita la aportación doble de los términos biatómicos, se tiene:



$$N = 1/2 \sum_A B_{AA} - 1/2 \sum_{A \neq B} B_{AB} + 2 \sum_{A < B} B_{AB} \quad (\text{VIII.9})$$

Esta es la expresión fundamental , la cual vamos a interpretar. La interpretación clásica de la distribución de carga en una molécula se divide en:

- a. electrones que están en la región atómica - subunidad: átomo - y
- b. electrones que forman la ligadura entre átomos - subunidad ligadura o unión.

A partir de (VIII.9) y las subunidades clásicas consideradas se pueden definir en forma natural, es decir, magnitudes no derivadas:

1. Población o carga inactiva o no compartida del átomo, A:

$$Q_A = 1/2 \left( B_{AA} - \sum_B B_{AB} \right) \quad (\text{VIII.10a})$$

2. Multiplicidad estadística, grado de ligadura o carga activa entre los átomos A y B:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |D_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{VIII.10b})$$

3. Carga total compartida o valencia del átomo A:

$$V_A = \sum_B B_{AB} \quad (\text{VIII.10c})$$

4. Carga global o carga atómica en la molécula del átomo A:

$$N_A = Q_A + \sum_B B_{AB} \quad (\text{VIII.10d})$$

Estas cuatro expresiones representan las magnitudes fundamentales que se derivan de la teoría.

Se debe notar que la "valencia", definida aquí como la suma de las multiplicidades de las uniones del átomo en referencia es un caso particular de la definición dada por Armstrong, et al. [27] que es la generalización de la idea de Wiberg [41] y que en el caso de capa cerrada se reduce a (VIII.10c) (cf. Cap. VII).

Así, es posible escribir la partición para reconocer en forma intuitiva las subunidades y sus contribuciones:

$$N = \sum_A Q_A + 2 \sum_{A < B} B_{AB} \quad (\text{VIII.11})$$

o, utilizando "cargas globales  $N_A$ ":

$$N = \sum_A N_A \quad (\text{VIII.12})$$

Las expresiones (VIII.11 y 12) son la forma de describir la partición en términos de poblaciones electrónicas. Estas hacen posible derivar algunas otras que denominaremos magnitudes derivadas, las cuales son importantes en la descripción de la distribución electrónica molecular:

5. Carga o población de promoción estadística del átomo A:

$$Q_A^P = N_A - Z_A \quad (\text{VIII.13})$$

donde  $Z_A$  es el número de electrones del átomo A en estado libre, o sea el número atómico.

Si el sistema molecular es cerrado, es decir, no hay flujo de partículas desde el mismo, las poblaciones de promoción sumadas sobre todos los átomos, debe ser igual a la carga neta que posea el sistema. Particularmente, si es neutro, esta suma será cero, o si es un sistema ionizado, será distinta de cero. Es decir:

$$\sum_A Q_A^P = Q^{\text{sistema}}$$

o bien, en sistemas neutros:  $\sum_A Q_A^P = 0.$

Veamos, ahora que tenemos definidas las magnitudes del análisis poblacional, cuáles son sus significados físicos:

- $Q_A$  es la población o carga inactiva del átomo A, es decir, la población electrónica que se encuentra en la región atómica y que, por ende no es compartida con otro átomo. Esto significa que esta porción de la densidad no posee términos de interferencia con la de otros átomos. Esta población es la contribución de las capas internas y los pares no ligantes o solitarios de los átomos. De su definición puede notarse que su valor puede ser tanto positivo como negativo. Una carga inactiva positiva indica el número de electrones que no se comparten, y una negativa indica que todos los electrones se comparten o poseen interferencia con los de los otros átomos y dejan un vacío de población con respecto a su valor en estado neutro. Ello indica que esa carga  $Q_A$  negativa obliga a los electrones del átomo a delocalizarse sobre las ligaduras que forman y además



a extenderse sobre la región atómica para mantener la identidad del átomo al cual pertenecen.

-  $B_{AB}$  es una magnitud que toma su valor numérico de los productos de interferencia "pesados" entre los átomos, cuyo origen es estrictamente de naturaleza cuántica, lo cual nos permite concluir que la unión química es un fenómeno cuántico estadístico, sin análogo clásico, tanto en sentido cuali como cuantitativo. A partir de (VIII.11) se puede inferir fácilmente que si la población inactiva de los átomos es  $Q_A$ , luego  $\sum_A Q_A$  es la población inactiva total del sistema, de ahí que el resto de la población esté asociado a las uniones y se describe por  $2 \sum_{A < B} B_{AB}$ .  $2B_{AB}$  es la contribución de la ligadura AB. Por lo tanto  $B_{AB}$  es la contribución de cada átomo a la ligadura mencionada, de ahí que  $B_{AB}$  se denomine grado de ligadura o multiplicidad estadística de la unión AB.

-  $N_A$  se denomina la carga global, es la cantidad de electrones que el átomo A posee, es decir, los que son inactivos, no intervienen en la formación de ligaduras y los activos que sí intervienen. En el estado libre, un átomo posee asociados  $Z_A$  electrones, pero en la estructura molecular aparece el efecto de transferencia de carga que estabiliza la estructura, por ende  $N_A$  no coincide con  $Z_A$  y ello hace que se origine  $Q_A^P$  distinto de cero.

-  $V_A$  es la valencia del átomo A. Su significado clásico es algo así como la capacidad de formar ligaduras con otros átomos. Cuánticamente, su expresión fue introducida por Wiberg [40] y recreada por Armstrong et al, en el caso de capa cerrada [27]. Según hemos visto (cf. Cap. VI),



en dicho formalismo se reduce a la suma de grados de ligadura, tal como la química clásica lo espera.

En casos más generales, su definición es:

$$V_A = 2 \sum_{\mu \in A} D_{\mu\mu} - \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in A}} |D_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{VIII.14})$$

En el apartado siguiente y en el próximo capítulo, desarrollaremos la teoría de la partición para las funciones de onda UHF y CI, y en ellas veremos que es preciso utilizar (VIII.14).

Como conclusión, podemos hacer notar que toda la teoría de la valencia, entendiéndose las magnitudes mono y biatómicas que ella define en forma clásica, se hallan incluidas en la partición de la densidad electrónica de 1er. orden  $\hat{D}_1$  y que las definiciones heurísticas del formalismo de capa cerrada se expresan rigurosamente en el marco del formalismo cuántico.

#### VIII.2b: Resultados numéricos y discusión:

Permítasenos primero considerar brevemente el alcance y validez de las expresiones obtenidas en la sección precedente.

El modelo SCF de capa cerrada no tiene en cuenta la correlación electrónica instantánea, por lo tanto no puede describir correctamente la repulsión interelectrónica. Además, admite que dos electrones con spines antiparalelos puedan estar infinitamente próximos entre sí, luego sobreestima la correlación de spin, pues la doble ocupación impuesta por el formalismo fuerza a los electrones a moverse según la misma distribución espacial, es decir el mismo MO.

Estas características resaltadas, sólo son buenas aproximaciones en estructuras electrónicas moleculares con ligaduras clásicamente denominadas covalentes, las cuales se definen por el apareamiento perfecto de dos electrones en la región de la unión. Luego este modelo es apropiado para este tipo de ligaduras, dentro de una buena aproximación.

En los compuestos en los cuales se hace apreciable lo que clásicamente se denomina carácter iónico de la ligadura en competencia con el covalente, los electrones no se aparean en la misma región, aún en un estado singlete. Es decir, a pesar de tener la misma cantidad de electrones en ambos estados de spin posible, ellos no se encuentran apareados espacialmente en forma perfecta. En tal caso, una función de onda de capa cerrada no puede describir esta situación.

Algunas de las magnitudes definidas aquí, como la valencia y los grados de ligadura, fueron calculados en dos trabajos previos, a partir de definiciones heurísticas [31] pero , como se ha visto, coinciden con las expresiones formalmente derivadas. Aquí entonces nos concentraremos en las nuevas definiciones y sus consecuencias.

En la Tabla I se presentan los valores de las poblaciones o cargas inactivas globales y de promoción estadística. Todas ellas fueron definidas y calculadas por primera vez en este trabajo. Se muestra además en esta tabla una cantidad que en el análisis APS [27] se relaciona con la carga atómica:  $B_{AA}$  (cf. Cap. V).

El valor de la carga atómica según APS ( $1/2 B_{AA}$ , (cf. Cap. V)) no posee significado físico preciso, pues no está de acuerdo con los esperados para átomos tales como C, O ó H en moléculas. Por ejemplo,

en cualquier sustancia hidrocarburo, en el átomo de carbono se esperan cerca de 2.0 electrones de población no activa y 6.0 de población o carga global y los valores  $B_{AA/2}$  son 4.15, 4.086 y 4.079 en los compuestos  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  y  $C_2H_4$  respectivamente. Veamos así que  $B_{AA/2}$  ni siquiera es cercano a alguno de los valores que muestra la tabla: 2.156, 2.094 y 2.085 para las cargas inactivas y 6.149, 6.087 y 6.080 para las globales de los mencionados compuestos respectivamente.

TABLA I: Poblaciones inactivas, activas y de promoción estadística, en el modelo SCF de capa cerrada.

Molécula	Atomo	B <sub>AA</sub>	Q <sub>A</sub>	N <sub>A</sub>	Q <sub>A</sub> <sup>P</sup>
H <sub>2</sub>		1.0	0.0	1.0	0.0
H <sub>2</sub> O	O	14.424	6.312	8.277	0.277
	H	0.745	-0.118	0.866	-0.134
Benceno	C	8.057	2.032	6.031	0.031
	H	0.940	-0.030	0.969	-0.031
LiH	Li	4.792	2.021	3.021	0.021
	H	0.960	-0.018	0.982	-0.018
CO	C	8.967	3.344	5.923	-0.077
	O	13.427	5.498	8.077	0.077
NCH	C	8.040	2.039	6.016	0.016
	N	10.990	4.092	7.106	0.106
	H	0.771	-0.107	0.878	-0.122
CNH	N	10.865	3.648	7.223	0.223
	C	9.043	3.339	6.001	0.001
	H	0.602	-0.174	0.776	-0.224
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C	8.172	2.094	6.087	0.087
	H	0.833	-0.080	0.912	-0.088



Molécula	Atomo	B <sub>AA</sub>	Q <sub>A</sub>	N <sub>A</sub>	Q <sub>A</sub> <sup>P</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C	8.159	2.085	6.080	0.080
	H	0.921	-0.039	0.959	-0.041
H <sub>2</sub> .CO	C	7.858	1.950	5.911	-0.089
	O	14.015	6.025	8.138	0.138
	H	0.941	-0.030	0.969	-0.031
CH <sub>4</sub>	C	8.300	2.156	6.149	0.149
	H	0.927	-0.036	0.963	-0.037
FLi	F	16.618	7.545	9.091	0.091
	Li	4.255	1.365	2.911	-0.089
FH	F	17.256	8.178	9.155	0.155
	H	0.715	-0.131	0.846	-0.154
Li <sub>2</sub>		4.835	1.980	3.0	0.0

Lo mismo vale para todo otro compuesto y muestra la inadecuación de esa magnitud para representar poblaciones atómicas.

Las cargas o población de promoción estadística nos indican la cantidad de carga que cada átomo ha adquirido o cedido, respecto a su estado libre ( $Z_A$ ) y muestra claramente la cantidad de carga asociada al reordenamiento que se produce en la formación de una molécula. Una carga de promoción positiva indica que el átomo aloja más electrones que en su estado libre y si es negativa indica que ha cedido carga y aloja menos que en el estado libre.

Los valores mayores de cargas de promoción se observan en el átomo de O, en la molécula de  $H_2O$  (0.277) y  $H_2.CO$  (0.138), el átomo C en  $CH_4$  (0.149), el átomo de F de FH (0.155) y el átomo de N en CNH (0.223). Los valores negativos los presenta el átomo de H en diversos compuestos: CNH (-0.224) y FH (-0.154). Obviamente, por razones de simetría, las moléculas diatómicas homonucleares no presentan población de promoción:  $Li_2$ ,  $H_2$ , etc.

Las moléculas de  $H_2.CO$  y  $H_2O$  muestran que el átomo de O posee lo que se denomina gran electronegatividad, pues "absorbe" carga de sus alrededores, o sea los átomos de C y H, dejándolos a éstos con carga de promoción negativa. En  $H_2.CO$  absorbe de C y aún de H.

Es interesante notar que un fenómeno similar ocurre en la molécula de CNH. El átomo de N "absorbe" carga del átomo de H pero no del carbono, el cual queda en estado neutro.

Una vista general a toda la tabla nos muestra que las cargas inactivas y las globales ( $Q_A$  y  $N_A$ , respectivamente) poseen los valores que se esperan para ellas, en concordancia estricta con la teoría clásica y proveen una base sólida para el estudio cuántico

de la ligadura entre átomos.

Para una discusión y los correspondientes resultados numéricos de las otras magnitudes tales como: grados de ligadura ( $B_{AB}$ ) y valencias, las cuales no requieren correcciones en sus definiciones, se puede ver la Ref. 31.

Los presentes cálculos fueron realizados con el método quasi ab-initio PRDDO en base mínima (STO), con exponentes de Pople [42] .

### VIII.3.1. Teoría de la Partición en el nivel UHF:

Este esquema de particionamiento sobre funciones de onda de calidad UHF, permitirá incluir, en forma aproximada (cf. Cap. II) sistemas con un número impar de electrones: sistemas ionizados o radiales libres, sistemas con multiplicidad de spin mayor que uno, estados excitados, etc. En la Ref. [31] , Medraño et al. extendieron los resultados de capa cerrada a UHF, considerando que sólo era necesario construir el operador densidad de la partícula como [29] .

$$\hat{D} = \hat{D}^{\alpha} + \hat{D}^{\beta} \quad (\text{VIII.15})$$

donde  $\hat{D}^{\alpha}$  y  $\hat{D}^{\beta}$  son los operadores densidad asociados con las distribuciones de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. De esa manera utilizaron las mismas expresiones que el caso de capa cerrada definida por (VIII.10b) y (V.14) que representan el grado de ligadura y la valencia del átomo A en el entorno molecular.

La partición derivada a partir del punto de vista riguroso por medio del formalismo general desarrollado en el capítulo anterior [39] , nos mostrará que las definiciones extendidas por

Medrano et al. [31] no son suficientes. Mostraremos ahora este hecho.

De acuerdo a las conocidas relaciones entre los operadores densidad  $\hat{D}^\alpha, \hat{D}^\beta, \hat{D}$  y sus correspondientes operadores estadísticos de 1er. orden  $\hat{P}^\alpha, \hat{P}^\beta$  y  $\hat{P}$ , se tiene:

$$\hat{D}^\alpha = N \hat{P}^\alpha \quad (\text{VIII.16a})$$

$$\hat{D}^\beta = N \hat{P}^\beta \quad (\text{VIII.16b})$$

$$\hat{D} = N \hat{P} \quad (\text{VIII.16c})$$

donde  $N = N^\alpha + N^\beta$ , con  $N^\alpha$  y  $N^\beta$  los números de electrones con spin  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. El análisis poblacional estadístico está basado en el cálculo de valores medios mediante (VI.9). Por ello, podemos utilizar esa expresión para evaluar el valor medio de los números de ocupación asociados a los orbitales con spin  $\alpha$  y  $\beta$ :  $\chi^\alpha$  y  $\chi^\beta$  respectivamente.

$$\langle \hat{D}^\alpha \rangle_{\chi^\alpha} = \text{tr}(\hat{P}^\alpha \hat{D}^\alpha) = \frac{1}{N} \text{tr}(\hat{D}^{\alpha 2}) \quad (\text{VIII.17a})$$

$$\langle \hat{D}^\beta \rangle_{\chi^\beta} = \text{tr}(\hat{P}^\beta \hat{D}^\beta) = \frac{1}{N} \text{tr}(\hat{D}^{\beta 2}) \quad (\text{VIII.17b})$$

donde hemos usado las ecuaciones (VIII.16) para obtener el lado derecho de las (VIII.17). Como  $\hat{D}^\alpha, \hat{D}^\beta$  son idempotentes, y:

$$\text{tr}(\hat{D}^\alpha) = N^\alpha \quad (\text{VIII.18a})$$

$$\text{tr}(\hat{D}^\beta) = N^\beta \quad (\text{VIII.18b})$$

finalmente obtenemos  $\langle \hat{D}^\alpha \rangle_{\chi^\alpha} = N^\alpha/N$  y  $\langle \hat{D}^\beta \rangle_{\chi^\beta} = N^\beta/N$ . Estos resultados eran de esperar, si se tiene en cuenta que los valores



medios (VIII.17a y b) fueron realizados sobre distribuciones parciales  $\hat{D}^\alpha$  y  $\hat{D}^\beta$  y no sobre la distribución real que es la total.

Para obtener una partición que nos conduzca a definiciones correctas del grado de ligadura y sus magnitudes derivadas, es necesario considerar la distribución total y de esa forma considerar el número de ocupación por orbital, indistintamente. Es posible anticipar límites inferiores y superiores para dicho número de ocupación medio. En el ión molecular del hidrógeno:  $H_2^+$  hay sólo un orbital ocupado, el cual aloja al único electrón del sistema y  $\langle \hat{D} \rangle_\chi$  debe ser exactamente uno. En otro caso extremo, donde haya muchos electrones en el sistema y sólo uno del tipo  $\alpha$  (ó  $\beta$ ) extra ( $N^\alpha = N^\beta + 1$  ó  $N^\beta = N^\alpha + 1$ ), luego  $\langle \hat{D} \rangle_\chi$  debería ser ligeramente menor que dos, siendo éste el límite superior que se tiene cuando  $N^\alpha = N^\beta$ . Matemáticamente, el cálculo se sigue:

$$\begin{aligned} \langle \hat{D} \rangle_\chi &= \text{tr}(\hat{D} \hat{D}) = \frac{1}{N} \text{tr}(\hat{D}^2) = \frac{1}{N} \text{tr}(\hat{D}^{\alpha 2}) + \frac{1}{N} \text{tr}(\hat{D}^{\beta 2}) \\ &\quad + \frac{2}{N} \text{tr}(\hat{D}^\alpha \hat{D}^\beta) \end{aligned} \quad (\text{VIII.19})$$

Los dos primeros términos del miembro derecho se reducen como antes y queda:

$$\langle \hat{D} \rangle_\chi = \frac{N^\alpha}{N} + \frac{N^\beta}{N} + \frac{2}{N} \text{tr}(\hat{D}^\alpha \hat{D}^\beta) = 1 + \frac{2}{N} \text{tr}(\hat{D}^\alpha \hat{D}^\beta) \quad (\text{VIII.20})$$

Debemos obtener en forma explícita la expresión para el último término en el lado derecho de (VIII.20), que podemos calcular a partir de la función de onda SCF-LCAO-MO. Para ello escribiremos en notación matricial esta ecuación y llamaremos  $c_{1\mu}$  a los coe-

ficientes del  $\mu$ -ésimo orbital atómico en el  $i$ -ésimo orbital molecular ( $\alpha \beta$ ):

$$\begin{aligned} \frac{2}{N} \text{tr}(\hat{\mathbb{D}}^\alpha \hat{\mathbb{D}}^\beta) &= \frac{2}{N} \sum_{\mu, \nu} \mathbb{D}_{\mu\nu}^\alpha \mathbb{D}_{\nu\mu}^\beta \\ &= \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N^\alpha} \sum_{j=1}^{N^\beta} \sum_{\mu, \nu} c_{i\mu}^\alpha (c_{i\nu}^\alpha)^* c_{j\nu}^\beta (c_{j\mu}^\beta)^* \end{aligned} \quad (\text{VIII.21})$$

donde el asterisco indica el complejo conjugado. Reagrupando en función de los índices  $\mu, \nu$ , se escribe:

$$\begin{aligned} \frac{2}{N} \text{tr}(\hat{\mathbb{D}}^\alpha \hat{\mathbb{D}}^\beta) &= \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N^\alpha} \sum_{j=1}^{N^\beta} \left( \sum_{\mu} c_{i\mu}^\alpha (c_{j\mu}^\alpha)^* \right) \left( \sum_{\nu} c_{j\nu}^\beta (c_{i\nu}^\beta)^* \right) \\ &= \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N^\alpha} \sum_{j=1}^{N^\beta} S_{ij}^{\alpha\beta} S_{ji}^{\beta\alpha} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N^\alpha} \sum_{j=1}^{N^\beta} S_{ij}^{\alpha\beta} (S_{ij}^{\alpha\beta})^* \\ &= \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N^\alpha} \sum_{j=1}^{N^\beta} |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \end{aligned} \quad (\text{VIII.22})$$

Recordemos que estamos describiendo las expresiones en términos de los coeficientes ortonormalizados de Löwdin. En la ecuación (VIII.22)  $S_{ij}^{\alpha\beta}$  indica el "overlap" o solapamiento entre el  $i$ -ésimo orbital molecular en el conjunto  $\alpha$  y el  $j$ -ésimo MO en el conjunto  $\beta$ .

Luego:

$$\langle \hat{\mathbb{D}} \rangle_\chi = 1 + \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N^\alpha} \sum_{j=1}^{N^\beta} |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \quad (\text{VIII.23})$$

La ecuación (VIII.23) nos muestra en efecto que  $\langle \hat{\mathbb{D}} \rangle_{\chi} \neq 1$ . Además puede verse que en el caso de capa cerrada,  $s_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{ij}$ , luego en ese caso la doble suma en la ecuación (VIII.23) se convierte, mediante  $N^{\alpha} = N^{\beta} = N/2$  en  $\langle \hat{\mathbb{D}} \rangle_{\chi} = 2$ , el límite superior. Cada MO aloja exactamente dos electrones. En general, entonces se obtuvo:  $1 \leq \langle \hat{\mathbb{D}} \rangle \leq 2$ , como anticipamos.

Podemos escribir, alternativamente:

$$\langle \hat{\mathbb{D}} \rangle_{\chi} = 2 \left[ 1/2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N^{\alpha}} \sum_{j=1}^{N^{\beta}} |s_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \right] = 2G \quad (\text{VIII.24})$$

donde hemos definido G como la expresión dentro del corchete en la ecuación (VIII.24)

Es claro ahora que  $\langle \hat{\mathbb{D}} \rangle_{\chi}$  depende de la "no ortogonalidad" entre los orbitales de los conjuntos  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ . Escribamos ahora la expresión fundamental de este análisis (VI.13):

$$N \langle \hat{\mathbb{D}} \rangle_{\chi} = 2NG = \text{tr} (\hat{\mathbb{D}}^2) \quad (\text{VIII.25})$$

en términos de los elementos de matriz de  $\hat{\mathbb{D}}$ :

$$N = \frac{1}{2G} \text{tr} (\hat{\mathbb{D}}^2) = \frac{1}{2G} \sum_{\mu, \nu} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{VIII.26})$$

Denominemos  $K = 1/G$  y reescribamos la partición tal cual lo hemos hecho en el caso de capa cerrada:

$$N = \frac{K}{2} \left[ \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 - \sum_{A \neq B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 \right] +$$

$$+ 2K \sum_{A < B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2$$

$$= \sum_A Q_A + 2 \sum_{A < B} B_{AB} \quad (\text{VIII.27})$$

donde A y B indican los átomos y donde se han obtenido las definiciones del grado de ligadura o multiplicidad estadística  $B_{AB}$ :

$$B_{AB} = K \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{VIII.28a})$$

y la carga inactiva  $Q_A$  como el primer término del miembro derecho de la ecuación (VIII.27):

$$Q_A = \frac{1}{2} (B_{AA} - \sum_{B \neq A} B_{AB}) \quad (\text{VIII.28b})$$

que posee el mismo significado físico que en el caso de capa cerrada.

En el caso de capa cerrada hemos visto que  $G = 1$  o bien  $K = 1$  y luego  $\langle \mathbb{D} \rangle_{\chi} = 2$  y reobtenemos todas las definiciones.

Las otras magnitudes que pueden definirse naturalmente son:

a. Carga o población activa del átomo A:

$$Q_A^{\text{act}} = \sum_{B(\neq A)} B_{AB} \quad (\text{VIII.28c})$$

es la carga que el átomo A comparte con sus vecinos para formar ligaduras. También es posible denominarla carga o población activa.

b. Carga o población global del átomo A:

$$N_A = Q_A + Q_A^{\text{act}} \quad (\text{VIII.28d})$$



c. Carga o población de promoción estadística del átomo A.

$$\oint Q_A = N_A - Z_A \quad (\text{VIII.28e})$$

donde  $Z_A$  es el número atómico del átomo A.

Es claro que las expresiones (VIII.28 c,d y e) pueden ser usadas sin cambios, con respecto al caso de capa cerrada, pero observamos que todas ellas dependen del  $B_{AB}$  que si es modificado en este formalismo.

La definición de valencia  $V_A$  es idéntica, pues depende, no de  $B_{AB}$  sino de los elementos de matriz de  $\hat{D}$ . No obstante, es necesario aclarar que:

$$V_A \neq \sum_{B(\neq A)} B_{AB}$$

Esto da lugar a la definición de la valencia libre  $F_A$ , la cual está relacionada con la densidad de spin, en la vecindad del átomo A:

$$F_A = V_A - \sum_{B(\neq A)} B_{AB} \quad (\text{VIII.28f})$$

Si consideramos  $V_A$  como una medida de la capacidad de unión del átomo A,  $F_A > 0$  indica que su capacidad de unión no está totalmente utilizada y si  $F_A < 0$ , dicha capacidad está sobresaturada, es decir, debe el átomo A alojar más población que la que electrónicamente podría alojar.

### VII.3.2: Aplicaciones:

El ejemplo más simple posible, al cual se aplica el for-

malismo es el caso del  $H_2^+$ . Sabemos que en él,  $D_{\mu\nu}^\alpha = 0.5$  exactamente para todo  $\mu, \nu = 1, 2$  y  $D_{\mu\nu}^\beta = 0.0$  en la base mínima. (Donde hemos seguido la convención standard que asume al electrón extra como  $\alpha$ ). Además, sabemos que  $\langle \hat{D} \rangle_\gamma = 1$ . Este resultado se obtiene matemáticamente a partir de la ecuación (VIII.20), con  $D^\beta = 0.0$ . Luego  $G = 1/2$  y  $K = 2$ , y a partir de la definición de  $B_{AB}$  se tiene aquí:  $B_{HH} = 0.5$ . Este es un resultado razonable, pues el grado de ligadura es exactamente la mitad de la ligadura completa de la molécula  $H_2$  ( $B_{HH} = 1$  en ese caso, en el formalismo de capa cerrada). Las cargas inactivas y activas del átomo de H son 0.0 y 0.5 respectivamente. Esto significa que cada núcleo comparte su densidad en la unión. Sin el factor  $K$  en la definición del grado de ligadura no habría una correcta cuenta del número de partículas en el sistema.

Las poblaciones globales y de promoción estadísticas son 0.5 y -0.5 respectivamente. La valencia es 0.75 (más baja que en el caso de capa cerrada de  $H_2$ , que es 1.0) y la valencia libre es 0.25. Esta descripción es intuitiva y clara. Este tipo de unión, es la denominada clásicamente ligadura monoelectrónica [43].

En la mayoría de los casos usuales en los cuales  $N^\alpha$ ,  $N^\beta > 1$  y  $N^\alpha = N^\beta + 1$ , será  $\langle \hat{D} \rangle_\gamma \lesssim 2$  y luego  $G \lesssim 1$  ó  $K \gtrsim 1$ . Esto significa que los grados de ligadura calculados por medio de la ecuación (VIII.28a) serán más grandes que los citados en la Tabla 4 de la Ref. 31.

Las valencias son las mismas y las valencias libres ligeramente menores y aún algunas negativas (caso del átomo de H en

varios compuestos) que en Ref.31.

Otros ejemplos se citan en la Tabla II. Algunos de ellos fueron elegidos para permitir una comparación con los sistemas de la Ref.31.

Los cálculos computacionales fueron realizados con el programa PRDDO en base mínima, con las geometrías optimizadas.

Los resultados de la Tabla II son los esperados. Tal vez la característica más llamativa es la carga o población inactiva negativa del átomo de H en varios compuestos. Por supuesto significa una falta de población promedio en comparación con el estado atómico neutro pues el único electrón del H debe repartirse en la formación de la ligadura y además mantener el carácter atómico del H. Además, se observan valencias libres ligeramente negativas en los mismos átomos. Simplemente indica que la carga activa es mayor que la capacidad de unión del átomo, luego éste está sobrepoblado.

El alcance de esta formulación es mayor que en el caso de capa cerrada, pues introduce la componente iónica, pues no fuerza la doble ocupación. Por supuesto no introduce toda la correlación electrónica, pero es un avance hacia formalismos de mayor envergadura.



TABLA II: Resultados de las magnitudes SPA para funciones de onda UHF:

Molécula	Atomo	$Q_A$	$N_A$	$V_A$	$F_A$	$\delta Q_A$	Liga- dura	$B_{AB}$
$H_2^+$		0.0	0.5	0.75	0.25	0.5	HH	0.5
OH	O	7.004	8.046	1.991	0.949	-0.046	OH	1.042
	H	-0.088	0.954	0.991	-0.051	0.046		
Radical metilo $CH_3$	C	2.782	5.945	3.995	0.832	0.055	CH	1.054
	H	-0.036	1.018	0.999	-0.056	-0.018		
$H_2O^+$	O	5.867	7.677	2.714	0.905	0.323	OH	0.905
	H	-0.246	0.662	0.860	-0.048	0.338		
$H_2O$ (triplete)	O	7.128	8.273	2.203	1.058	-0.273	OH	0.573
	H	0.279	0.863	1.000	0.415	0.137		
$O_2$ (triplete)	O	6.401	8.0	2.500	0.902	0.0	OO	1.599
$C_2H_4$ (triplete)	C	2.754	5.951	3.995	0.800	0.049	CH	1.054
	H	-0.028	1.030	0.999	-0.060	-0.030	CC	1.086
$H_2$ (triplete)	H	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	HH	0.0
$LiH^+$	Li	2.323	2.541	0.419	0.201	0.456	LiH	0.218
	H	0.241	0.456	0.944	0.726	0.541		



CAPITULO IX

CAPITULO IX: TEORIA DE LA VALENCIA Y LA UNION QUIMICA: FORMULACION  
MC-SCF/CI.

IX.1: Teoría de la Partición:

IX.1.1: Funcional generadora de la partición:

Según hemos descripto en el capítulo anterior, aquí también vamos a derivar la expresión de la funcional generadora  $\mathbb{F}$  de la partición, para el formalismo general de capa abierta: MC-SCF/CI.

La función de onda MC-SCF/CI se escribe como una combinación de determinantes de Slater spin-adaptados (cf. Cap.II). Cada uno de ellos construido a partir de un conjunto de spin-orbitales

$$\{\chi_i: i=1\dots K\} \quad [6]:$$

$$|\Psi\rangle = \sum_{A=0}^R c_A |\Psi_A\rangle \quad (IX.1)$$

con  $\sum_A |c_A|^2 = 1$ , donde  $|\Psi\rangle$  es la función de onda MC-SCF/CI, y

$\{|\Psi_A\rangle: A=1\dots R\}$  es el conjunto de determinantes de Slater, los cuales son la base de la expansión. En la práctica  $R$  es finito.

A partir de (IX.1) y la definición del operador estadístico en un caso puro (VI.1a) se obtiene la expresión del operador estadístico reducido de primer orden, con la dependencia del spin, integrada [32]:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_1 = & \sum_A |c_A|^2 \sum_i \binom{n_i^A}{N} |\Psi_i^A\rangle \langle \Psi_i^A| + \\ & + \sum_{A,B} (-1)^P \binom{n_e^A n_k^B}{N} c_A c_B^* |\Psi_e^A\rangle \langle \Psi_k^B| \end{aligned} \quad (IX.2)$$

donde  $n_i^A$  indica el número de ocupación del MO,  $i$ -ésimo de la configuración electrónica  $|\psi_A\rangle$  y  $|\varphi_i^A\rangle$  dicho orbital molecular. La "comilla" en el símbolo de suma en el segundo término del miembro de la derecha indica que se suma sobre las configuraciones  $|\psi_A\rangle$  y  $|\psi_B\rangle$  distintas entre sí, que sólo difieren en un spin-orbital. En ese término el MO  $|\varphi_e^A\rangle$  y  $|\varphi_k^B\rangle$  son los que difieren en la configuración y  $p$  es el número de permutaciones necesarias para poner ambas configuraciones en máxima coincidencia.

El primer término de  $\hat{\mathcal{D}}_1$  es la contribución de los operadores estadísticos reducidos de primer orden de la  $A$ -ésimo determinante o configuración, el cual denominaremos  $\hat{\mathcal{D}}_1^{AA}$ . El segundo término son las contribuciones de los denominados operadores estadísticos reducidos de transición:  $\hat{\mathcal{D}}_1^{AB}$  [7].

De acuerdo al papel fundamental que juega el valor medio del número de ocupación en el análisis poblacional estadístico, es necesario evaluarlo tal como hemos hecho en el caso de capa cerrada:

$$\langle \hat{\mathcal{D}}_1 \rangle_\varphi = \text{tr}(\hat{\mathcal{D}}_1 \hat{\mathcal{D}}_1) = N \text{tr}(\hat{\mathcal{D}}_1^2)$$

y luego de evaluar  $\hat{\mathcal{D}}_1^2$  a partir de (IX.2) y teniendo en cuenta la ortonormalidad de los orbitales moleculares, se obtiene [36]:

$$\langle \hat{\mathcal{D}}_1 \rangle_\varphi = 2G(\{c_A: A=1\dots R\}) \quad (\text{IX.3})$$

donde  $G$  es una funcional del número de electrones  $N$  y los coeficientes del desarrollo MC-SCF:

$$G = \frac{1}{2N} \left( \sum_A |c_A|^4 \sum_i (n_i^A)^2 + \sum_A \sum_{B(A \neq B)} |c_A|^2 |c_B|^2 \sum_i n_i^A n_i^B \right) +$$

$$+ \sum_A' \sum_B' |c_A|^2 |c_B|^2 \quad (IX.4)$$

Las "primadas" indican la suma sobre configuraciones que difieren en sólo un spin-orbital. [36] .

La población electrónica del sistema está dada por la expresión definida en el Capítulo VI (VI.13), para  $q = 1$ :

$$N \langle \hat{\mathbb{D}}_1 \rangle_\varphi = \text{tr} (\hat{\mathbb{D}}_1^2)$$

por lo tanto de (IX.3) se obtiene la expresión para la partición:

$$\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_1^2) = 2NG \quad (IX.5)$$

La funcional de los coeficientes  $G$  es necesariamente acotada [36] .

$$0 \leq G(\{c_A : A = 1 \dots R\}) \leq 1 \quad (IX.6)$$

(IX.5) expresa la relación fundamental de la partición y es fácil ver que cumple con todos los requerimientos físicos y matemáticos que se le exigen. Su forma matemática es ligeramente diferente de aquélla de capa cerrada, sólo aparece el factor  $G$  en el miembro derecho, pero físicamente es esencialmente diferente pues  $G$  aparece como un factor de correlación, además de la propia estructura de  $\hat{\mathbb{D}}_1$ .

Por lo tanto, la correlación electrónica introducida por el formalismo de la función de onda MC-SCF/CI se ve reflejada de dos maneras distintas:



- a. en la estructura de los elementos del operador densidad reducido de primer orden  $\hat{\mathbb{D}}_1$ , a través de  $\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_1^2)$  y
- b. el factor modulante externo  $G$ .

Obsérvese que para una función de onda que involucre sólo una configuración electrónica, es decir,  $c_K \equiv 1$  y  $c_A = 0$  para todo  $A \neq K$ , siendo  $c_K$  el coeficiente de dicha configuración y la misma fuese de capa cerrada,  $G$  es la unidad ( $G \equiv 1$ ) y reobtenemos el caso de capa cerrada (cf. Cap. VIII). Este es el valor máximo que puede tomar  $G$ . Luego  $G$  es un buen indicador de la bondad de la aproximación de capa cerrada.

En este caso:

$$\mathbb{F}(\dots) = \text{tr}[(\dots)^2] \text{ y } f(N) = 2G$$

#### IX.1.2: Partición de la relación funcional:

Expresando la relación (IX.5) en términos de los elementos de matriz de  $\hat{\mathbb{D}}_1$ , en la base atómica ortonormalizada (OAO):

$$\sum_{\mu, \nu} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 = 2NG$$

y reordenándola, así como hiciéramos en el caso de capa cerrada, se tiene:

$$\frac{K}{2} \sum_{\mu, \nu} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 = N \quad (\text{IX.7})$$

donde  $K$  es la inversa multiplicativa de  $G$ :  $K = [G]^{-1} = 1/G$ .

La expresión (IX.7) es la relación apropiada a los fines prácticos de la partición. De la misma forma que para capa cerrada,

se tiene ahora:

$$N = \sum_A Q_A + 2 \sum_{A < B} B_{AB} \quad (\text{IX.8})$$

donde se definen:

$$\begin{aligned} \text{a. } Q_A &= \frac{K}{2} \left[ \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in A}} |D_{\mu\nu}|^2 - \sum_{\substack{B \\ (\neq A)}} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} |D_{\mu\nu}|^2 \right] \\ &= 1/2 \left[ B_{AA} - \sum_B B_{AB} \right] \end{aligned} \quad (\text{IX.9a})$$

la población o carga inactiva del átomo A.

b. la multiplicidad estadística o grado de ligadura entre los átomos A y B:

$$B_{AB} = K \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} |D_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{IX.9b})$$

Como era de esperar, las magnitudes  $Q_A$  y  $B_{AB}$  se definen de manera análoga al caso de capa cerrada, pero multiplicados por un factor de correlación,  $K \geq 1$ . Luego, los grados de ligadura son mayores a los calculados de la Ref.32, donde se extendieron por analogía las mismas expresiones que en el caso de capa cerrada.

Veamos ahora las magnitudes derivadas:

c. Carga o población global:  $N_A$ .

$$N_A = Q_A + \sum_B B_{AB} \quad (\text{IX.9c})$$

d. Valencia del átomo A:  $V_A$ .

Debido a que el formalismo MC-SCF/CI es un modelo generalizado de capa abierta, la definición de valencia no ha de ser como el caso de capa cerrada, luego:

$$V_A \neq \sum_B B_{AB}$$

entonces definimos en este caso la expresión generalizada de Wiberg [27,41] :

$$V_A = 2 \sum_{\mu \in A} D_{\mu\mu} - \sum_{\substack{\mu \in A \\ \gamma \in A}} |D_{\mu\gamma}|^2 \quad (\text{IX.9d})$$

e. Valencia libre, del átomo A:  $F_A$ .

$$F_A = V_A - \sum_B B_{AB} \quad (\text{IX.9c})$$

y expresándola en forma extendida:

$$F_A = \sum_{\mu \in A} \left\{ 2 D_{\mu\mu} - \sum_{\gamma} |D_{\mu\gamma}|^2 \right\} + (1-\kappa) \sum_{\substack{\mu \in A \\ \gamma \in B}} |D_{\mu\gamma}|^2 \quad (\text{IX.9f})$$

Recordando que  $2 D_{\mu\mu} = \sum_{\gamma} |D_{\mu\gamma}|^2$  y  $\kappa = 1$  en el modelo SCF de capa cerrada, debido a la duodempotencia de  $\hat{\Pi}_1$ , la expresión de  $F_A$  (IX.9f) indica las desviaciones del modelo para capa abierta.

El significado físico de  $F_A$  fue explicitado y discutido en el capítulo anterior en el modelo SCF-UHF.

f. Población o carga de promoción del átomo A.

$$\delta Q_A = N_A - Z_A$$

donde  $Z_A$  es el número atómico del átomo A.

Todos los significados físicos de estas magnitudes son los discutidos en el capítulo anterior. Por lo tanto no nos concentraremos en ellos aquí.

Antes de concluir este apartado y pasar a la discusión de los resultados numéricos, veamos una interesante propiedad de la carga global  $N_A$ .

De acuerdo a su definición (IX.9c) se puede escribir:

$$N_A = \frac{K}{2} \sum_B B_{AB}$$

donde la suma es sobre todo B, aún B = A. Luego:

$$N_A = \frac{K}{2} \sum_B \sum_{\substack{\mu \in A \\ \gamma \in B}} |\mathbb{D}_{\mu\gamma}|^2 = \frac{K}{2} \sum_{\nu} \sum_{\mu \in A} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 \quad (\text{IX.10})$$

esta expresión es útil para comparar con la definición de Mulliken de la carga global. La expresión (IX.10) es la carga global estadística del átomo A. Consideremos ahora, a partir de ella, el caso particular del modelo de capa cerrada, donde  $K=1/G \neq 1$ , y se cumple la idempotencia [27] :

$$\sum_{\mu} |\mathbb{D}_{\mu\nu}|^2 = 2 \mathbb{D}_{\nu\nu}$$

con ello, vemos que:

$$N_A \longrightarrow \sum_{\nu \in A} \mathbb{D}_{\nu\nu}$$

que es la definición de carga global del análisis poblacional lineal de primer orden o de Mulliken. (cf. Cap.V).



## IX.2. Resultados Numéricos- Discusión:

La función de onda multiconfiguracional o de interacción de configuraciones, al introducir la energía de correlación nos permite describir todo tipo de situación electrónica en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer. Luego se deja de lado la restricción de la doble ocupación de los orbitales moleculares y se admite la población fraccionaria de los mismos. Luego su aplicabilidad es general.

La Tabla III nos muestra el conjunto de moléculas elegidas para ejemplificar los cálculos computacionales, el número de configuraciones electrónicas utilizadas en cada una de ellas en el marco del cálculo CI limitado y la energía de correlación ganada en cada caso.

La Tabla IV muestra los resultados de las magnitudes electrónicas en las moléculas citadas en la Tabla I y la Tabla V las mismas magnitudes en el formalismo SCF de capa cerrada para efectuar la comparación. En ambas tablas las geometrías de las moléculas son las mismas optimizadas según el cálculo CI, en sus estados fundamentales.

Las funciones de onda fueron implementadas por medio del programa de cómputos PRDDO [9], tanto en el nivel SCF, como el CI. La base utilizada es una base mínima con exponentes de Pople [10]. La CI es limitada pues el programa permite solamente 400 configuraciones spin adaptadas. Las mismas fueron elegidas de modo de no perturbar las simetrías moleculares y que aporten la mayor energía de correlación posible. Para mayor información sobre la elección de las

excitaciones y demás detalles, ver Ref. 32.

Como hemos puntualizado antes, la principal diferencia entre los modelos MC-SCF/CI y el SCF de capa cerrada es el grado de avance hacia la calidad de una función de onda exacta, luego cualquier tipo de ligadura puede ser descripta y no sólo las covalentes como en el SCF de capa cerrada.

Ahora podemos discutir los resultados numéricos para ejemplificar estas ideas teóricas.

Se puede observar de las Tablas IV y V las moléculas homonucleares diatómicas  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $F_2$  y  $O_2$  singlete. Estos sistemas muestran un claro decremento de los grados de ligadura entre el modelo SCF de capa cerrada y su correspondiente CI. Ello hace que se incrementen las cargas no activas ( $Q_A$ ). Esto indica que la introducción de correlación electrónica produce la aparición de la componente iónica de la ligadura como componente fundamental de la naturaleza de ligadura entre átomos, a través de la repulsión interelectrónica. El mayor decremento corresponde a los casos  $F_2$  y  $O_2$  singlete, pues estos sistemas poseen una fuerte componente iónica, la cual nos muestra una carga en la ligadura ( $2B_{AB}$ ) de 1.562 en CI, contra 2.0 en SCF-capacerrada, en  $F_2$ . En el  $O_2$  singlete este decremento se debe al hecho que este sistema está en un estado excitado ( $O_2$  posee un estado fundamental singlete).

TABLA III: Moléculas, número de configuraciones spin-adaptadas y  $\Delta E_{\text{corr}}$ .

Molécula	Número de config. spin adaptadas en la lista de excitaciones de la CI.	$-\Delta E_{\text{corr}}^a$
H <sub>2</sub>	2	10.97
LiH	45	13.25
FH	21	20.35
LiF	325	37.29
F <sub>2</sub> <sup>b</sup>	15	48.57
Li <sub>2</sub>	15	7.74
O <sub>2</sub> (singlete) <sup>c</sup>	25	9.43
OH <sup>-</sup>	9	18.11
CO	31	31.79
CO <sub>2</sub>	73	47.11
H <sub>2</sub> O	15	18.13
CNH	41	46.03
NCH	41	36.81
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	97	17.89
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	99	18.90
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	15	29.27

Molécula	Número de config.spin adaptadas en la lista de excitaciones de la CI.	$-\Delta E_{\text{corr}}^a$
$\text{C}_2\text{H}_2$	15	52.13
$\text{CH}_4$	33	18.76
$\text{H}_2\text{CO}$	49	48.18
Benceno	271	30.17

<sup>a</sup> en Kcal/mol

<sup>b</sup> H.Fock inestable.

<sup>c</sup> estado excitado.



TABLA IV: Análisis Poblacional Estadístico de Primer Orden.Formalismo CI.

Molécula	Atomo	$Q_A$	$N_A$	$V_A$	$S_{Q_A}$	$F_A$	Ligadura	$B_{AB}$
$H_2$		0.022	1.000	1.000	0.000	0.022		0.978
LiH	Li	2.124	3.056	0.996	0.056	0.064		0.932
	H	0.013	0.994	0.999	-0.056	0.067		
FH	F	8.244	9.155	0.954	0.155	0.044		0.910
	H	-0.065	0.845	0.986	-0.155	0.075		
LiF	Li	1.413	3.090	1.842	0.090	0.165		1.678
	F	7.232	8.910	1.844	-0.090	0.166		
$F_2$		8.219	9.000	1.019	0.000	0.238		0.781
$Li_2$		2.019	3.000	1.077	0.000	0.096		0.981
$O_2$ (single-te)		6.000	8.000	2.500	0.000	0.900		1.600
$OH^-$	O	7.884	8.749	0.959	0.749	0.094		0.865
	H	0.386	1.251	0.925	0.251	0.060		
CO	C	3.452	5.980	2.676	-0.020	0.149		2.528
	O	5.493	8.020	2.648	0.020	0.120		
$CO_2$	C	1.924	5.788	3.973	-0.212	0.109	CO	1.932
	O	5.773	8.106	2.458	0.106	0.124	O..O	0.401

Molécula	Atomo	$Q_A$	$N_A$	$V_A$	$\delta Q_A$	$F_A$	Ligadura	$B_{AB}$
$H_2O$	O	6.338	8.259	1.974	0.259	0.052	OH	0.961
	H	-0.091	0.870	0.986	-0.130	0.024	H..H	0.001
HCN	N	4.244	7.068	3.025	0.068	0.200	CN	2.811
	C	2.255	6.041	3.978	0.041	0.193	NH	0.013
	H	-0.097	0.891	0.986	-0.109	-0.002	CH	0.975
CNH	C	3.448	6.047	2.754	0.047	0.156	CN	2.577
	N	3.663	7.166	3.625	0.166	0.122	CH	0.022
	H	-0.161	0.787	0.954	-0.213	0.006	NH	0.926
$B_2H_6$ (diborano)	B	1.520	5.086	3.588	0.086	0.022	BB	0.476
	H	0.012	1.011	1.000	0.011	0.001	BH	0.990
	H'	-0.084	0.893	0.989	-0.108	0.013	BH'	0.476
$C_2H_6$	C	2.135	6.015	3.995	0.105	0.025	CC	1.007
	H	-0.031	0.965	0.999	-0.035	0.003	CH	0.988
$C_2H_4$	C	2.215	6.053	3.996	0.053	0.157	CC	1.840
	H	-0.038	0.973	0.998	-0.027	-0.013	CH	0.999
$C_2H_2$	C	2.254	6.069	3.994	0.069	0.179	CC	2.807
	H	-0.080	0.931	0.993	-0.069	-0.018	CH	1.007
$CH_4$	C	2.202	6.159	3.993	0.159	0.037	CH	0.990
	H	-0.030	0.960	0.999	-0.040	0.010	H..H	0.000
$H_2CO$	C	2.164	5.921	3.968	-0.079	0.210	CO	1.813
	O	6.230	8.110	2.119	0.110	0.239	CH	0.972
	H	-0.025	0.984	0.999	-0.016	-0.011	OH	0.033
Benceno	C	2.062	6.027	3.999	0.027	0.034	CC	1.430
	H	-0.028	0.973	0.999	-0.027	-0.002	CH	0.985

Veamos ahora el resto de las moléculas diatómicas. Los sistemas FH y LiH poseen el mayor decremento en sus grados de ligadura debido a los caracteres iónicos de los mismos y,consecuente- mente, se observa el incremento en las cargas inactivas en los átomos componentes. Este comportamiento es el mismo que en las moléculas homonucleares, pero aquí aparecen poblaciones de promoción no nulas. Lo mismo ocurre en  $\text{OH}^-$  y CO , pero en esos sistemas el mayor cambio en las poblaciones inactivas se aprecia en los átomos de O y C,respectivamente, lo que lleva a una mayor concentración de electrones en la región estrictamente atómica.

Nótese que las poblaciones de promoción en las moléculas diatómicas homonucleares son nulas, por razones de simetría, pero en FH, LiH y CO, por ejemplo, revelan la medida del carácter iónico de la unión. En FH cada átomo posee una apreciable cantidad de carga, F negativa y H positiva.

El sistema FLi es un caso excepcional. Como se ha discutido en detalle en la Ref.32, la delocalización de los pares no ligantes del fluor sobre la región de la unión, produce el crecimiento del grado de ligadura con respecto a la unión simple esperada. Aún en CI, su valor: 1.678 es mayor que el SCF: 1.541 y se corresponde con un decremento en la población inactiva del Li, que se esperaba sea 2.0 y sin embargo es 1.413. De esta manera, los pares solitarios o no ligantes del F, refuerzan considerablemente la ligadura y muestran un fuerte carácter iónico de la misma. Las valencias del Li y del F son además mayores que las que se hubiese esperado (1.842 y 1.844 respectivamente).

TABLA V: Análisis Poblacional Estadístico de Primer Orden: SCF  
capa cerrada.

Molécula	Átomo	$Q_A$	$N_A$	$V_A$	$\sum Q_A$	Ligadura	$B_{AB}$
$H_2$		0.000	1.000	1.000	0.000		1.000
LiH	Li	2.025	3.025	0.999	0.025		0.999
	H	-0.024	0.975	0.999	-0.025		
FH	F	8.162	9.142	0.980	0.142		0.980
	H	-0.122	0.858	0.980	-0.142		
LiF	Li	1.366	2.907	1.541	-0.093		1.541
	F	7.552	9.093	1.541	0.093		
$F_2$		8.000	9.000	1.000	0.000		1.000
$Li_2$		1.980	3.000	1.020	0.000		1.020
$O_2$ (singlete)		6.000	8.000	2.000	0.000		2.000
$OH^-$	O	7.792	8.704	0.912	0.704		0.912
	H	0.384	1.296	0.912	0.296		
CO	C	3.344	5.917	2.573	-0.083		2.573
	O	5.510	8.083	2.573	0.083		
$CO_2$	C	1.718	5.657	3.939	-0.343	CO	1.970
	O	5.809	8.172	2.362	0.172	O..O	0.393
$H_2O$	O	6.288	8.254	1.966	0.254	$OH^-$	0.983
	H	-0.111	0.873	0.984	-0.127	H..H	0.001



Molécula	Atomo	$Q_A$	$N_A$	$V_A$	$\delta Q_A$	Ligadura	$B_{AB}$
HCN	C	2.038	6.013	3.975	0.013	CN	3.003
	N	4.091	7.107	3.016	0.017	CH	0.973
	H	-0.106	0.880	0.986	-0.120	NH	0.013
CNH	N	3.648	7.223	3.575	0.223	CN	2.644
	C	3.339	6.001	2.662	0.001	NH	0.931
	H	-0.174	0.776	0.950	-0.224	CH	0.018
$B_2H_6$	B	1.493	5.071	3.578	0.071	BB	0.625
	H	0.010	1.010	1.000	0.010	BH	0.991
	H'	-0.084	0.908	0.992	-0.092	BH'	0.484
$C_2H_6$	C	2.109	6.013	3.994	0.103	CC	1.023
	H	-0.033	0.966	0.999	-0.034	CH	0.991
$C_2H_4$	C	2.082	6.078	3.996	0.078	CC	2.023
	H	-0.038	0.961	0.998	-0.039	CH	0.987
$C_2H_2$	C	2.092	6.085	3.994	0.085	CC	3.003
	H	-0.078	0.915	0.993	-0.085	CH	0.990
$CH_4$	C	2.156	6.149	3.993	0.149	CH	0.998
	H	-0.036	0.963	0.999	-0.037	H...H	0.000
$H_2CO$	C	1.962	5.926	3.964	-0.074	CO	2.039
	O	6.031	8.136	2.105	0.136	CH	0.963
	H	-0.030	0.969	0.999	-0.031	OH	0.033
Benceno	C	2.031	6.030	3.999	0.028	CC	1.444
	H	-0.029	0.970	0.999	-0.028	CH	0.984

La molécula de  $\text{CO}_2$  disminuye su grado de ligadura entre CO y la población inactiva de C se ve apreciablemente incrementada. No ocurre lo mismo en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

El grupo isomérico HCN y CNH posee diferencias notorias. En HCN los grados de ligadura entre CN decrecen aproximadamente 0.2 y los demás se mantienen. Esto produce el incremento de las cargas inactivas de los átomos C y N en forma apreciable y revela la componente iónica de la ligadura, por la inclusión de los efectos de correlación. Lo mismo sucede en el sistema CNH. En ambos casos la valencia del nitrógeno se encuentra entre 3 y 5, que son sus valores clásicos. El resto de los sistemas aparecen dos con importantes características a remarcar:  $\text{C}_2\text{H}_2$  acetileno o etino y  $\text{C}_2\text{H}_4$ , etileno o eteno. Estos sistemas muestran un importante decrecimiento en el grado de ligadura entre carbonos (CC), lo cual nos conduce al concepto de una formación de carácter birradical:  $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2$ , sólo observable por medio de funciones de onda correlacionadas [44], como podemos apreciar comparando los valores de  $B_{\text{CC}}$  en las Tablas IV y V.

Las moléculas  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$  son bien conocidas dentro de las que poseen uniones del tipo llamado covalente y a partir del formalismo cuántico se confirma observando las poblaciones inactivas y sus grados de ligadura, los cuales no se alteran del modelo SCF al MC-SCF/CI.

Fuera de estos grupos hidrocarburos, se encuentra la molécula de formaldehído ( $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{O}$ ) que posee también un carácter birradical apreciablemente descrito por el decrecimiento del grado de ligadura CO debido a la introducción de la correlación con el corres-

pondiente incremento de las poblaciones inactivas de C y de O.

Con el propósito de hacer una discusión global de la valencia libre, es que no la hemos mencionado hasta ahora. El significado físico de la misma ha sido discutido en detalle en el Capítulo anterior en la aplicación del formalismo al caso UHF.

Los casos de valencia libre negativa,  $F_A < 0$ , se pueden observar de la Tabla IV. Todos están asociados al átomo de H en diversos compuestos en los cuales existe nube electrónica de simetría  $\pi$  como HCN,  $C_2H_4$ ,  $H_2 \cdot CO$ ,  $C_6H_6$  y  $C_2H_2$ . Los valores más negativos se aprecian en los sistemas  $C_2H_4$ ,  $H_2 \cdot CO$  y  $C_2H_2$ , los cuales poseen, como hemos discutido, un fuerte carácter birradical y la nube  $\pi$  penetra en la región atómica del hidrógeno, entonces debe soportar una densidad de carga extra y aparece como sobresaturado. Las moléculas HCN y  $C_6H_6$  poseen también valores negativos de  $F_H$ , pero en menor proporción que las demás.

Este tipo de resultado es totalmente nuevo y corresponde a un aspecto de la teoría que está abierto. Es posible que el efecto sea producto en parte de las bases utilizadas, pero ello es materia para un estudio de mayor profundidad y escapa al alcance de esta tesis.

CAPITULO X



CAPITULO X: TEORIA DE LA VALENCIA EXTENDIDA: ANALISIS POBLACIONAL  
ESTADISTICO DE 2do. ORDEN: CASO SCF DE CAPA CERRADA.

X.1: Introducción y significado físico de  $\hat{\mathbb{D}}_2$ :

El análisis poblacional de segundo orden ( $q = 2$ ) está basado en el particionamiento de la distribución parónica. Un parón se define como una cuasi-partícula compuesta por dos electrones o sea un par electrónico  $[37]$ .

Este particionamiento de la densidad parónica nos permite generalizar la teoría de la valencia: teoría de la cuasi-valencia o valencia parónica, por analogía con el análisis poblacional de primer orden.

De aquí es posible definir nuevas magnitudes que podrían denominarse cuasi-grado de ligadura entre dos, tres y cuatro átomos. Estas magnitudes son electrónicas, donde éstos se agrupan de a dos: magnitudes parónicas.

Es posible, ulteriormente, extender este tipo de particionamiento para órdenes superiores ( $q > 2$ ), pero la interacción interelectrónica en moléculas es esencialmente de a pares, por lo tanto las únicas distribuciones relevantes son las de primero y segundo orden.

De acuerdo a los dos tipos de análisis, clasificados en (VII.3) se puede mencionar que en segundo orden el análisis lineal fue desarrollado por K. Ruedenberg  $[40]$ . Aquel trabajo establece varios tipos de particiones de la expresión  $\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_2) = \binom{N}{2}$ , tomando en cuenta las densidades coulombianas y de intercambio, las cuales

son producto de la superposición de densidades electrónicas y el fenómeno de interferencia en analogía con la distribución de primer orden. De ahí que define magnitudes tales como: densidades de interferencia de pares libres y de primera y segunda clase provenientes de los términos coulombiano y de intercambio. Luego, de esta manera arriba a una partición poliatómica de la densidad parónica.

Nosotros efectuaremos, de acuerdo al formalismo teórico propuesto en el Capítulo VII el particionamiento estadístico de la densidad parónica, tal cual lo hemos hecho antes con el análisis de primer orden.

De acuerdo a la definición del operador estadístico reducido de orden  $q$ :  $\hat{D}_q$ , en el Capítulo VI, para la función de onda unideterminantal de capa cerrada, se tiene, para  $q = 2$  [7,33,45] :

$$\hat{D}_2(\underset{\sim}{1} \underset{\sim}{2} | \underset{\sim}{1}' \underset{\sim}{2}') = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j=1}^N \gamma_i^* (\underset{\sim}{1}) \gamma_j^* (\underset{\sim}{2}) \left[ \gamma_i(\underset{\sim}{1}') \gamma_j(\underset{\sim}{2}') - \gamma_j(\underset{\sim}{1}') \gamma_i(\underset{\sim}{2}') \right] \quad (X.1)$$

donde  $\{\gamma_i : i = 1 \dots N\}$  es el conjunto de spin-orbitales moleculares (MSO) con ocupación no nula y  $N$  el número de electrones.

Por los mismos motivos que en el análisis de primer orden es necesario expresar  $\hat{D}_2$  en la base atómica ortonormalizada (OAO), la cual permite definir las subunidades atómicas.

Integrando las variables de spin y escribiendo cada orbital molecular (MO) en la expansión CLOA, se obtiene [45] :

$$(\hat{D}_2)_{\mu\nu\lambda\sigma} = \frac{2}{N(N-1)} \left[ (\mathbb{D}_1)_{\mu\lambda} (\mathbb{D}_1)_{\nu\sigma} - \frac{1}{2} (\mathbb{D}_1)_{\mu\sigma} (\mathbb{D}_1)_{\nu\lambda} \right] \quad (X.2)$$

$$\delta (\mathbb{D}_{2\mu\nu\lambda\sigma}) = (\mathbb{D}_{1\mu\nu}) (\mathbb{D}_{1\lambda\sigma}) - \frac{1}{2} (\mathbb{D}_{1\mu\sigma}) (\mathbb{D}_{1\lambda\nu}) \quad (\text{X.3a})$$

es decir 
$$\hat{\mathbb{D}}_2 = \binom{N}{2} \hat{\mathbb{D}}_2 \quad (\text{X.3b})$$

El primer término del miembro de la derecha de (X.3a) se denomina el término coulombiano y el segundo, término de intercambio, pues cada uno de ellos representa el producto de densidades de carga y de interferencia respectivamente. El segundo término hace crecer la densidad parónica. Esto es debido a que su existencia se origina en la correlación de spin o de intercambio, que es la única que el modelo de SCF capa cerrada considera exactamente [45] .

Consideremos ahora, el significado físico de los elementos de matriz del operador densidad de segundo orden  $\hat{\mathbb{D}}_2$ : a) los términos diagonales, expresados por medio de los geminales atómicos

$\{|\mu\nu\rangle: \mu, \nu = 1 \dots K\}$  donde  $\mu, \nu$  representan las correspondientes funciones atómicas de la base OAO:  $\bar{\Phi}_\mu$  y  $\bar{\Phi}_\nu$  respectivamente:

$$(\mathbb{D}_{2\mu\nu\mu\nu}) = \langle \mu\nu | \hat{\mathbb{D}}_2 | \mu\nu \rangle \quad (\text{X.4a})$$

y representan la población de parones en la distribución  $|\bar{\Phi}_\mu|^2 |\bar{\Phi}_\nu|^2$  y b) los términos extradiagonales:

$$(\mathbb{D}_{2\mu\nu\lambda\sigma}) = \langle \lambda\sigma | \hat{\mathbb{D}}_2 | \mu\nu \rangle \quad (\text{X.4b})$$

representa la población compartida por las distribuciones  $\bar{\Phi}_\mu \bar{\Phi}_\lambda^*$  y  $\bar{\Phi}_\nu \bar{\Phi}_\sigma^*$ , de ahí que sean consideradas los términos de interferencia



entre densidades.

Ahora estamos en condiciones de interpretar físicamente la distribución de segundo orden, no en términos de efectos de correlación que en definitiva son una consecuencia y además bien conocidos [45], sino a partir de su misma naturaleza, es decir, la información que nos brinda la distribución electrónica.

La expresión del operador densidad  $\hat{\mathbb{D}}_2$  en la base OAO es:

$$\hat{\mathbb{D}}_2 = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} (\mathbb{D}_2)_{\mu\nu\lambda\sigma} |\mu\nu\rangle \langle \lambda\sigma| \quad (X.5a)$$

y teniendo en cuenta que  $|\mu\nu\rangle \leftrightarrow \bar{\Phi}_\mu(1) \bar{\Phi}_\nu(2)$ , se obtiene el núcleo del operador en forma integral:

$$\mathbb{D}_2(1\ 2|1'\ 2') = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} (\mathbb{D}_2)_{\mu\nu\lambda\sigma} \bar{\Phi}_\mu(1) \bar{\Phi}_\nu^*(1') \bar{\Phi}_\lambda(2) \bar{\Phi}_\sigma^*(2') \quad (X.5b)$$

Esta es la forma explícita del operador densidad parónica. A partir de ello, se observa claramente que está compuesto por contribuciones de densidades atómicas diagonales y extradiagonales, en el sentido de (X.4a y b). Este hecho nos conduce a lo siguiente: la densidad parónica, interpretada como la integración en todo el espacio del núcleo del operador densidad (cf. Cap.VI) está compuesta por la superposición de densidades de carga, de esa manera, las dos densidades de carga de cada término de  $\hat{\mathbb{D}}_2$  construyen el parón electrónico. Luego, para una mayor claridad, puede invocarse la analogía con la distribución de primer orden, la cual está construida a partir del solapamiento de las funciones atómicas. Entonces  $\hat{\mathbb{D}}_2$  se compone de la "penetración" de densidades atómicas.



La división de la densidad parónica hasta el punto en que se manifieste claramente su naturaleza, nos muestra que los átomos, elegidos como subunidades fundamentales, contribuyen a la densidad y es posible definir magnitudes mono, bi, tri y tetra-atómicas, de acuerdo a cuál átomo se le asocie los índices OAO.

La expresión (X.5b) representa la distribución parónica, a partir de ella es posible, como en el caso de primer orden, evaluar el valor medio por geminal molecular y luego particionar esa densidad "pesada."

Las magnitudes multiatómicas indican la delocalización sobre un grupo de átomos de la densidad parónica, como consecuencia de la penetración de densidades, o dicho en otros términos, las densidades de 1-partícula o de carga son compartidas por los átomos y de esa compartición se originan los parones.

Con todo esto podemos ya derivar el análisis poblacional estadístico de segundo orden para  $\hat{\mathbb{D}}_2$ .

#### X.2: Teoría de la Partición de Segundo Orden:

Con el propósito de arribar al resultado análogo a (VIII.6) es necesario calcular el valor medio de ocupación para  $\hat{\mathbb{D}}_2$ .

De aquí en más notaremos  $\hat{\mathbb{D}}_2^{(s)}$  (o  $\hat{\mathcal{P}}_2^{(s)}$ ) cuando consideremos a los operadores con su dependencia de spin y  $\hat{\mathbb{D}}_2$  (ó  $\hat{\mathcal{P}}_2$ ) cuando ésta haya sido integrada.

El mencionado valor medio es:

$$\langle \hat{\mathbb{D}}_2^{(s)} \rangle = \text{tr}(\hat{\mathcal{P}}_2^{(s)} \hat{\mathbb{D}}_2^{(s)}) \quad (\text{X.6})$$

y significa el número de ocupación media sobre las funciones de la base en que se desarrolla  $\hat{\mathbb{D}}_2^{(s)}$  o spin-geminales. Según la relación  $\hat{\mathbb{D}}_2^{(s)} = \binom{N}{2} \hat{\mathcal{P}}_2^{(s)}$  se tiene:

$$\langle \hat{\mathbb{D}}_2^{(s)} \rangle = \binom{N}{2} \text{tr}(\hat{\mathcal{P}}_2^{(s)2}) \quad (\text{X.7})$$

Como hemos dicho, este valor medio se toma sobre los spin-geminales. Estas funciones de pares deben comportarse de acuerdo a la simetría que les impone el tipo de partícula que son los parones.

En el modelo de Hartree-Fock de capa cerrada, los parones son fermiones [46,47], luego deben ser funciones antisimétricas. Es por ello que, a partir de las funciones de pares  $\{|\chi_i \chi_j\rangle, i, j = 1 \dots K\}$  se puede hallar las correspondientes antisimétricas por medio del operador proyección sobre el espacio de funciones de pares antisimétricas  $\hat{\mathcal{O}}$ :

$$\hat{\mathcal{O}} |\chi_i \chi_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_i \chi_j\rangle - |\chi_j \chi_i\rangle) = |\overline{\chi_i \chi_j}\rangle$$

donde  $|\overline{\chi_i \chi_j}\rangle$  es la función de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BSC) proyectada [48]. Y evaluando el cuadrado de  $\hat{\mathcal{P}}_2^{(s)}$  se tiene, luego de un poco de álgebra:

$$\langle \hat{\mathbb{D}}_2^{(s)} \rangle_{|\chi \chi'\rangle} \equiv 1 \quad (\text{X.7})$$

Este es un resultado esperado pues en este modelo cada spin-orbital aloja un electrón, luego un spin-geminal dos electrones

o un parón.

Nuestro interés es particionar la población parónica en contribuciones atómicas, luego debemos expresar los spin-geminales por medio del desarrollo LCAO de los spin-orbitales, pero para ello es necesario librarnos de las variables de spin.

A partir de la expresión para  $\hat{\mathcal{D}}_2(s)$  (X.1) e integrando las variables de spin, se obtiene:

$$\hat{\mathcal{D}}_2 = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1, j=1}^N \{ 2|\psi_i \psi_j\rangle \langle \psi_i \psi_j| - |\psi_j \psi_i\rangle \langle \psi_i \psi_j| \} \quad (X.8)$$

donde  $\{|\psi_i \psi_j\rangle \mid i, j = 1 \dots N\}$  es el conjunto de geminales moleculares.

Para obtener el valor medio análogo al (X.7), pero pesado en los geminales moleculares, debemos expresar  $\hat{\mathcal{D}}_2^2$  y luego de un poco de álgebra:

$$\langle \hat{\mathcal{D}}_2^2 \rangle_{|\psi\psi'\rangle} = \frac{(5N-8)}{2(N-1)} \quad (X.9)$$

Esta expresión es importante, pero no posee un significado tan directo como sus análogos de primer orden, y ni siquiera a la correspondiente sobre los spin-geminales. Su significado físico es la ocupación parónica por geminal molecular, en el sentido del ensemble estadístico. Cada geminal molecular, admite dos electrones por orbital molecular, pero si los dos orbitales  $\{\psi_i\}$  que conforman el



geminal, son los mismos, éste no puede alojar más que a un parón, o sea dos electrones. Esto hace que dicho valor medio sea una función del número de electrones  $N$ .

Veamos los casos límites de la expresión (X.9):

a) El menor sistema molecular de capa cerrada que podemos considerar es la molécula  $H_2$ , que posee dos electrones ( $N=2$ ), luego:

$$\langle \hat{D}_2 \rangle = 1$$

Es decir, un parón por geminal en el sentido del valor medio. En este sistema sólo hay un orbital molecular ocupado  $\{\varphi_1\}$ , luego el único geminal que se puede formar es  $\{|\varphi_1\varphi_1\rangle\}$  y dado que el sistema contiene un solo parón puede concluirse que el valor medio debe ser unitario, pues sólo hay un parón para un solo geminal molecular.

b) El límite superior lo conforman los grandes sistemas moleculares  $N \rightarrow \infty$ . Luego:

$$\langle \hat{D}_2 \rangle_{|\varphi\varphi\rangle} = 5/2$$

Aquí vemos que la máxima población que admite es  $5/2$ , es decir, más de dos parones. Este resultado no es alarmante, pues se pensaría que el límite superior debería ser 2. Ello hubiese sido correcto si los parones sin spin fuesen fermiones, pero no lo son necesariamente.



Ahora ya poseemos todos los elementos para construir la expresión fundamental del análisis poblacional estadístico de segundo orden. Por lo tanto se obtiene:

$$\binom{N}{2} \langle \hat{\mathbb{D}}_2 \rangle_{|\psi\rangle} = \frac{5N-8}{2(N-1)} \binom{N}{2} \quad (\text{X.10a})$$

o bien

$$\binom{N}{2} \text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_2 \hat{\mathbb{D}}_2) = \frac{(5N-8)}{2(N-1)} \binom{N}{2} \quad (\text{X.10b})$$

la cual, expresada en términos de la base atómica (OAO):

$$\text{tr}(\hat{\mathbb{D}}_2^2) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (\hat{\mathbb{D}}_2^2)_{\mu\nu\mu\nu} = \frac{1}{4} \sum |\mathbb{D}_{\mu\nu\lambda\sigma}|^2$$

con lo que nos vemos ante la expresión final:

$$\frac{(N-1)}{2(5N-8)} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} |\mathbb{D}_{\mu\nu\lambda\sigma}|^2 = \binom{N}{2} \quad (\text{X.11})$$

Esta expresión, como era de esperar a partir de la teoría general, cumple con todos los requisitos que hemos enunciado a modo de hipótesis y por lo tanto es una partición de la densidad parónica para el sistema molecular en el modelo SCF de doble ocupación orbital.

La expresión (X.11) es una expansión del número de pares en términos de cuatro índices, los cuales representan las fun-

ciones atómicas del sistema.

Es inmediato ver que, es posible considerar contribuciones de uno, dos, tres y cuatro átomos a la población parónica, es decir, cómo la distribución se reparte entre los centros del sistema molecular.

La partición es la siguiente:

$$\begin{aligned} \binom{N}{2} &= K \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} |\mathbb{D}_{\mu\nu\lambda\sigma}|^2 = \\ &= \sum_A D_A + 2 \sum_{A < B} D_{AB} + 3! \sum_{A < B < C} D_{ABC} + 4! \sum_{A < B < C < D} D_{ABCD} \end{aligned} \quad (X.12)$$

donde  $K = (N-1)/2(5N-8)$  y cada  $D_{AB...}$  son las poblaciones parónicas compartidas o interpenetradas por los átomos A, B...

Recordemos que cada término significa el "grado de penetración" que sufren las densidades de carga asociadas a los átomos en el sentido estadístico, es decir, la penetración  $(\hat{\mathbb{D}}_2)$  "pesada" por su propia distribución  $\hat{\mathbb{D}}_2$ .

Ahora, escribamos las expresiones de los índices o poblaciones interpenetradas D y explicitemos su significado físico:

i)  $D_A$ : población parónica estadística del átomo A. Su significado es la cantidad de parones en el átomo A, es decir, su propia interpenetración a partir de las densidades orbitales que corresponden al mismo átomo.

$$D_A = K \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in A} |\mathbb{D}_{\mu\nu\lambda\sigma}|^2 \quad (X.13a)$$

ii)  $D_{AB}$  población parónica biatómica de los átomos A y B. Su significado físico es el grado de interpenetración de las densidades atómicas de A y B y por lo tanto la cantidad de parones que la constituyen:

$$D_{AB} = D_{AB}^{(p)} + D_{AB}^{(i)} \quad (10.13b)$$

donde  $D_{AB}^{(p)}$  es la contribución parónica a  $D_{AB}$  cuando dos de los cuatro índices en la suma pertenecen o al átomo A y los otros dos al otro (B), de ahí el nombre  $D_{AB}^{(p)}$  (p, par) y  $D_{AB}^{(i)}$  cuando tres de los índices se corresponden a un átomo y el restante al otro. (i, impar).

Las expresiones son:

$$D_{AB}^{(p)} = K \left[ \sum_{\mu \in A} \sum_{\gamma \in A} \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} |D_{\mu\gamma\lambda\sigma}|^2 + \text{términos que permutan los índices de cada átomo.} \right] \quad (X.13c)$$

y

$$D_{AB}^{(i)} = K \left[ \sum_{\mu \in A} \sum_{\gamma \in A} \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} |D_{\mu\gamma\lambda\sigma}|^2 + \text{términos que permutan los índices de cada átomo.} \right] \quad (X.13d)$$

Antes de continuar con las definiciones de las poblaciones estadísticas restantes, vamos a establecer algunas consideraciones sobre la naturaleza física de  $D_{AB}$  y  $D_{ABC}$ .

El significado de estas subunidades necesita una interpretación más profunda. La interpenetración de densidades entre diferentes átomos posee dos mecanismos distintos a mencionar:

a. las densidades pueden penetrarse directamente entre los átomos es-



tablecidos. Este es el caso de átomos ligados fuertemente, o están lo suficientemente próximos entre sí para conformar una ligadura débil (por ej. unión tipo puente de hidrógeno). Este es un mecanismo de penetración directo.

b. Aún cuando no se encuadren en el mecanismo anterior, puede ser que las poblaciones sean no nulas, por ejemplo los átomos H en la molécula  $H_2O$ , N y H en NCH. Es decir, aún cuando las densidades no se interpenetren en forma directa, debido a su particular distribución geométrica, pueden estar "conectados" y tener  $D_{ABC}$  no nulo. Esto se debe a que, a través de las densidades de carga de átomos situados en lugar intermedio de la correspondiente estructura molecular, es posible lograr la "conexión" de átomos no ligados entre sí. Esto se explica de la siguiente manera. Los electrones son partículas indistinguibles, en la zona de la penetración, no podemos distinguir entre los electrones asociados a la distribución de uno u otro átomo, de esta manera, si un átomo es intermedio (B) entre otros dos (A y C), las partículas en ambas zonas de penetración son indistinguibles, luego en la zona A-B y B-C hay electrones comunes a A, B y C por medio del átomo B, luego "conectan" a A con C. Luego este mecanismo es indirecto.

Este esquema gráfico ayuda a fijar la idea física de la población de parones entre átomos no ligados o población parónica debida a la penetración de densidades. Pensamos que resulta útil y a la vez necesario hacer una aproximación analítica de este fenómeno.



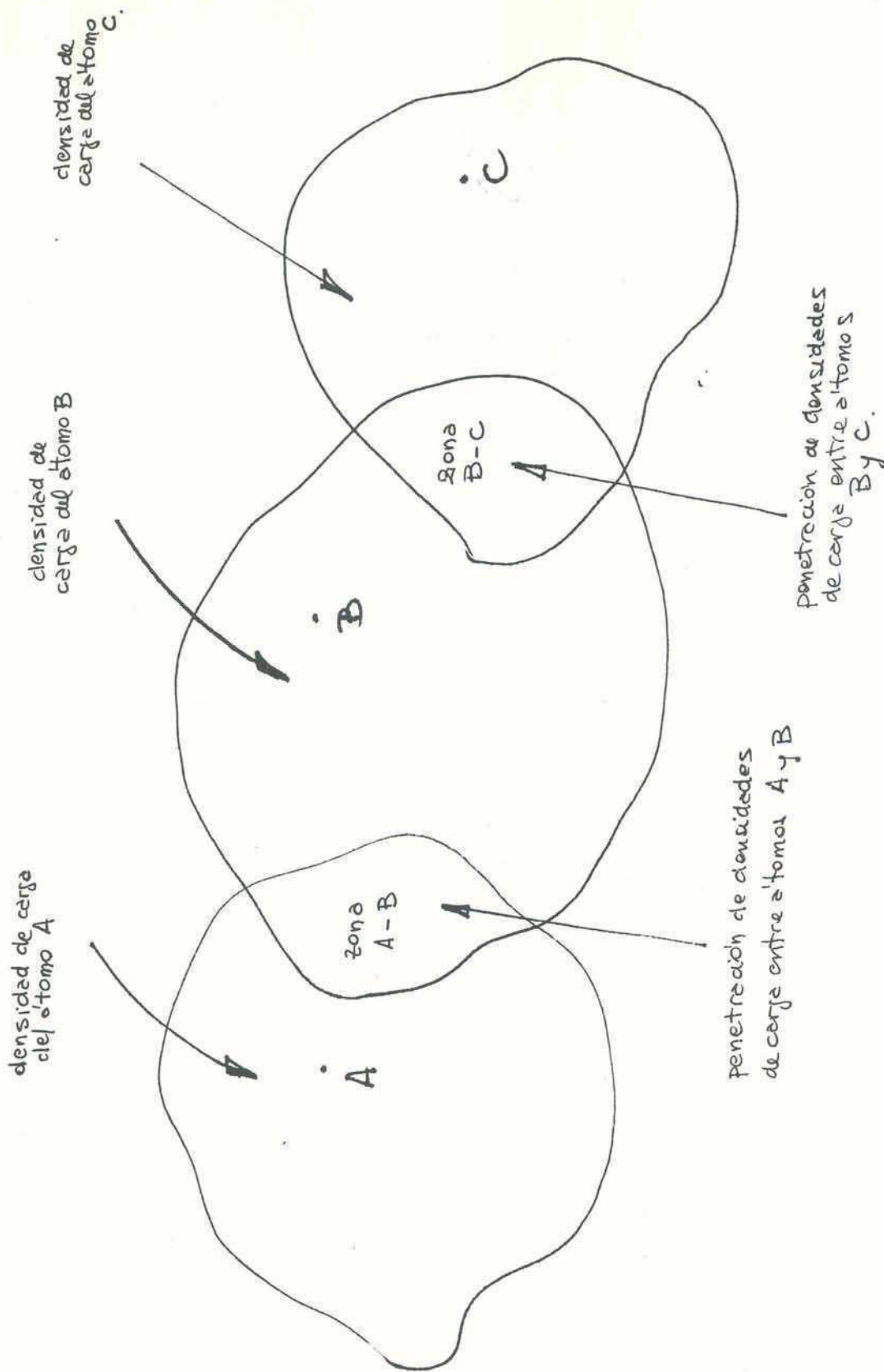


Figura I: Esquema de interpenetración de densidades atómicas entre tres centros.

Ahora, podemos continuar con las definiciones que nos restan:

iii)  $D_{ABC}$ : población parónica triatómica de los átomos A, B y C.

$$D_{ABC} = K \left[ \sum_{X=\{A,B,C\}} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{\lambda \in C} \sum_{\sigma \in X} |(\mathbb{D}_2)_{\mu\nu\lambda\sigma}|^2 + \right. \\ \left. + \text{términos que permiten los índices } \mu\nu\lambda\sigma \text{ entre los átomos A, B, C y X} \right] \quad (X.13e)$$

iv)  $D_{ABCD}$ : población parónica tetra-atómica de los átomos A, B, C y D. El significado de esto es, como hemos puntualizado antes en la definición de  $D_{ABC}$ , mediante los mismos mecanismos de interpenetración de densidades. Se define por:

$$D_{ABCD} = K \left[ \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{\lambda \in C} \sum_{\sigma \in D} |(\mathbb{D}_2)_{\mu\nu\lambda\sigma}|^2 + \text{términos que sean las permutaciones de los índices sobre los átomos.} \right] \quad (X.13f)$$

### X.3, Discusión y resultados numéricos:

En la Tabla VI se muestra un conjunto de resultados correspondientes al análisis poblacional de segundo orden para el modelo SCF de capa cerrada. Veamos cómo se interpretan estos resultados a partir de los fundamentos teóricos de la sección anterior.

Supongamos que a cada átomo (ver Figura I) es posible describirlo por sólo una función de base atómica, luego los índices  $\mu, \nu, \lambda$  y  $\sigma$  sólo aparecen una vez por átomo. De ahí que, por ejemplo:

$$(\mathbb{D}_2)_{ABAC} = (\mathbb{D}_1)_{AA} (\mathbb{D}_1)_{BC} - 1/2 (\mathbb{D}_1)_{AC} (\mathbb{D}_1)_{BA}$$

el segundo término del miembro de la derecha generalmente se anula pues los átomos A y C no están ligados, luego  $(\mathbb{D}_1)_{AC} = 0$ . No obstante el primer término es no nulo, pues no lo son ni  $(\mathbb{D}_1)_{AA}$  ni  $(\mathbb{D}_1)_{BC}$ , luego  $D_{ABC}$  será distinto de cero y se dice que A-C están unidos a través de la distribución de B.

La población biatómica  $D_{AB}$  es interpretable de una manera análoga, pero ya no es el mecanismo indirecto el mismo que en el índice triatómico, sino que, por ejemplo:

$$(\mathbb{D}_2)_{ABAB} = (\mathbb{D}_1)_{AA} (\mathbb{D}_1)_{BB} - 1/2 |(\mathbb{D}_1)_{AB}|^2$$

$(\mathbb{D}_1)_{AB} = 0$  si no son ligados y se encuentran a una distancia grande comparada con sus respectivos radios de van de Waals, luego el primer término del miembro derecho es el que contribuye a la conexión entre A y B y si observamos su forma y recordamos el significado de los elementos diagonales de la matriz densidad de 1er. orden, notamos que dicho término es el producto de dos cargas, la del átomo A y del B respectivamente. Luego puede decirse que se "conectan" por medio de una interacción electrostática, es decir un mecanismo a distancia, es decir, indirecto.

TABLA VI. Análisis Poblacional Estadístico de 2do. orden: modelo  
SCF de capa cerrada.

Molécula	Atomo	D <sub>A</sub>	Ligadura	D <sub>AB</sub>	Secuencia	D <sub>ABC</sub>	Secuencia	D <sub>ABCD</sub>
H <sub>2</sub>		0.063		0.438				
LiH	Li	1.839		2.066				
	H	0.029						
Li <sub>2</sub>		1.608		5.892				
FH	F	32.946		6.019				
	H	0.015						
CO	C	7.835		31.741				
	O	19.684						
H <sub>2</sub> O	O	22.870	OH	5.026				
	H	0.015	H...H	0.077		0.307		
NCH	N	12.743	NC	27.127				
	C	6.385	NH	1.151		1.686		
	H	0.016	CH	2.596				
CO <sub>2</sub>	C	5.012	CO	23.36				
	O	20.490	OO	27.43		6.118		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C	6.628	CC	21.797	CCH	1.447		
	H	0.018	CH	0.896				
			H...H	0.092	CHH	0.074		0.043



Molécula	Atomo	D <sub>A</sub>	Ligadura	D <sub>AB</sub>	Secuencia	D <sub>ABC</sub>	Secuencia	D <sub>ABCD</sub>
H <sub>2</sub> CO	C	6.016	CO	25.811	COH	1.746		
			CH	2.691	CHH	0.322		0.004
	O	21.033	O...H	1.826				
	H	0.023			OHH	0.010		
			H...H	0.115				
CH <sub>4</sub>	C	7.025	CH	3.018	CHH	0.343	CHHH	0.0
	H	0.023	HH	0.115	H...H...H	0.000	HHHH	0.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C	6.561	CC	16.884	CCH	1.206	CCHH (↘)	0.043
			CH	2.846			(↘)	0.043
	H	0.022						
			CH'	0.980				el resto es nulo

El primer ejemplo es la molécula  $H_2$ . En el hidrógeno atómico no es posible definir una población parónica, pues posee un solo electrón, luego su número de parones es cero. La molécula  $H_2$  aloja un único parón, entonces podemos observar de la tabla que éste, está distribuido en toda la molécula permitiendo alojar 0.063 de él al átomo H y la densidad biatómica es 0.438, lo cual está indicando una importante penetración de densidades. El valor pequeño de la población parónica en el átomo H, es una característica típica del mismo, lo cual puede observarse en la Tabla, en los diferentes compuestos que integra.

La molécula LiH aloja 6 parones. Más de 4 están en la región interatómica o de ligadura, lo cual muestra la importante penetración de densidades existente. Lo mismo ocurre en el sistema  $Li_2$ .

Es interesante detenerse en el sistema FH (fluoruro de hidrógeno). El átomo de F posee una mayor densidad de pares (32.946) que la correspondiente a la ligadura F-H (6.019). Esto es debido a los orbitales no ligantes de F, que se interpenetran fuertemente.

El primer sistema molecular triatómico es  $H_2O$ . Por el mismo motivo que en FH, no es sorprendente que la población parónica del O, sea mayor que la de la ligadura OH. Aquí aparece por primera vez el valor de la interpenetración triatómica o "conexión" parónica: 0.307 y el valor biatómico para los H no ligados ( $H...H$ ): 0.077, que es pequeño, pero no nulo, el cual está formado por contribuciones de los dos tipos explicados en la sección anterior.

Continuando con nuestro análisis, encontramos que el sis-

tema  $\text{CO}_2$  posee una importante característica que se hace observable mediante el análisis de segundo orden. A pesar que los orbitales no ligantes del átomo O, su población parónica (20.49), no es la mayor. Esta es la asociada con la secuencia no ligada clásicamente,  $\text{O} \dots \text{O} : 27.432$ . Esto es una novedad que se puede interpretar con la delocalización de los orbitales no ligantes del O, sobre las uniones CO que conforman una nube electrónica de carácter  $\pi$  que se "desparrama" sobre toda la molécula. Es posible observar también que en el análisis de primer orden, el grado de ligadura entre los átomos O es importante ( $\approx 0.4$ ), (cf. Tabla IV y V).

Los restantes sistemas no aportan ninguna otra característica saliente distinta de las ya observadas.

Los resultados más relevantes son las poblaciones parónicas tetratómicas, las cuales son pequeñas en general, excepto las correspondientes al sistema del acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) y a la secuencia CCHH ( $\text{W}$  y  $\text{W}$ ) del etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) que poseen valores de 0.043, que responden a una nube  $\pi$  localizada sobre los átomos C, con fuerte interacción con los H terminales.

Estos resultados nos muestran la capacidad de las poblaciones parónicas para establecer la "conexión" interna de la distribución electrónica entre regiones cercanas y alejadas entre sí y nos provee un buen "test" para considerar la fragmentación del sistema.

Los resultados numéricos fueron obtenidos mediante el método PRDDO, con las mismas características técnicas que las reportadas en la sección del análisis poblacional estadístico de primer orden en el Capítulo VIII.

CAPITULO XI



## CAPITULO XI: APLICACIONES A SISTEMAS MOLECULARES REACTIVOS.

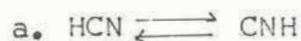
En este capítulo, haremos la presentación de las aplicaciones de la teoría de la valencia, en el marco particular de la evolución de un sistema molecular reactivo.

Para ello hemos elegido seis sistemas reaccionantes de pequeño número de electrones, que a nuestro juicio ejemplifican en un rango apreciable la mencionada teoría. A partir de esto es posible obtener conclusiones sobre la distribución electrónica en los estados intermedios y así determinar mecanismos de reacción de acuerdo a la teoría cuántica.

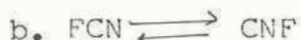
Las evoluciones a describir son las siguientes:

1. Rotación del grupo  $\text{NH}_2$  en la molécula ionizada de amidino. (ver Figura II).

2. Isomerización de las moléculas:



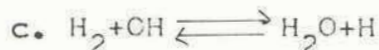
que corresponde a la migración de un átomo liviano (H).



que corresponde a la migración de un átomo pesado (F).

3. Reacciones bimoleculares:

a. Formación del formaldehído:



Todos los sistemas fueron considerados en sus estados fundamentales.

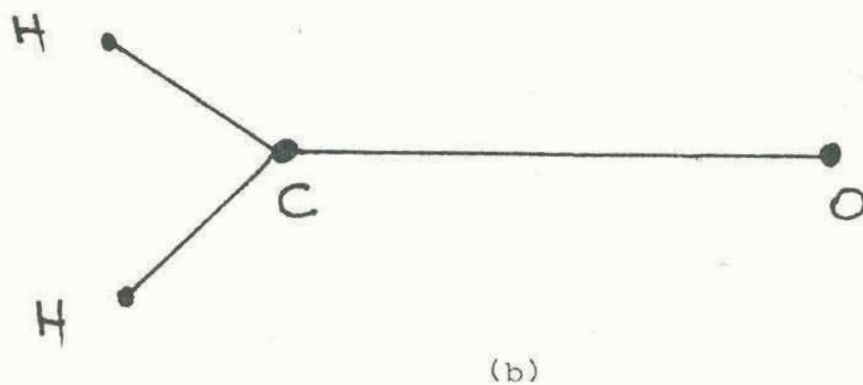
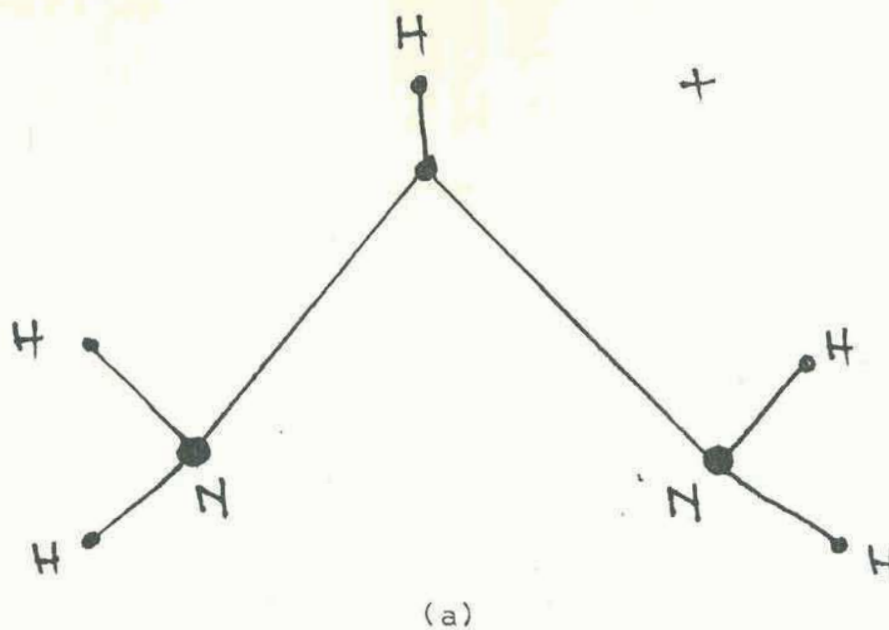


Figura II: SistemasMoleculares reactivos: estructura esquemática  
a) Amidino ionizado, b) molécula de formaldehído.

El primer grupo sólo está constituido por una rotación. Esto nos permitirá introducirnos en el tratamiento de sistemas reactivos más complejos. Además es el reordenamiento nuclear más simple.

El segundo grupo es de una especial importancia. Se trata de una migración atómica y un reordenamiento apreciable a nivel electrónico en ambos casos. Es una típica reacción de isomerización.

El tercero y último grupo corresponde a las reacciones propiamente dichas, reordenamientos bimoleculares. En este caso a los de super-sistemas reactivos se les asocian interacciones del tipo van der Waals y luego durante la evolución aparecen interacciones más fuertes que conducen a un reordenamiento profundo de la nube electrónica.

Todos los caminos de las reacciones fueron representados por el algoritmo del Tránsito Sincrónico (cf. Cap. III). En cada caso, la función de onda se obtiene a partir del modelo de interacción de configuraciones, implementado en el método de orbitales moleculares PRDDO, en base mínima de Slater con exponentes de Pople (cf. Cap. II). Las configuraciones electrónicas spin-adaptadas fueron elegidas entre aquéllas que corresponden a excitaciones simples y algunas de las dobles.

# 1. Rotación del grupo $\text{NH}_2$ en la molécula ionizada de amidino.

## 1.1 Detalles del cálculo y conformaciones de equilibrio y transición.

La función de onda electrónica de interacción de configuraciones, fue construida mediante la combinación de 127 configuraciones electrónicas spin-adaptadas. La configuración de referencia

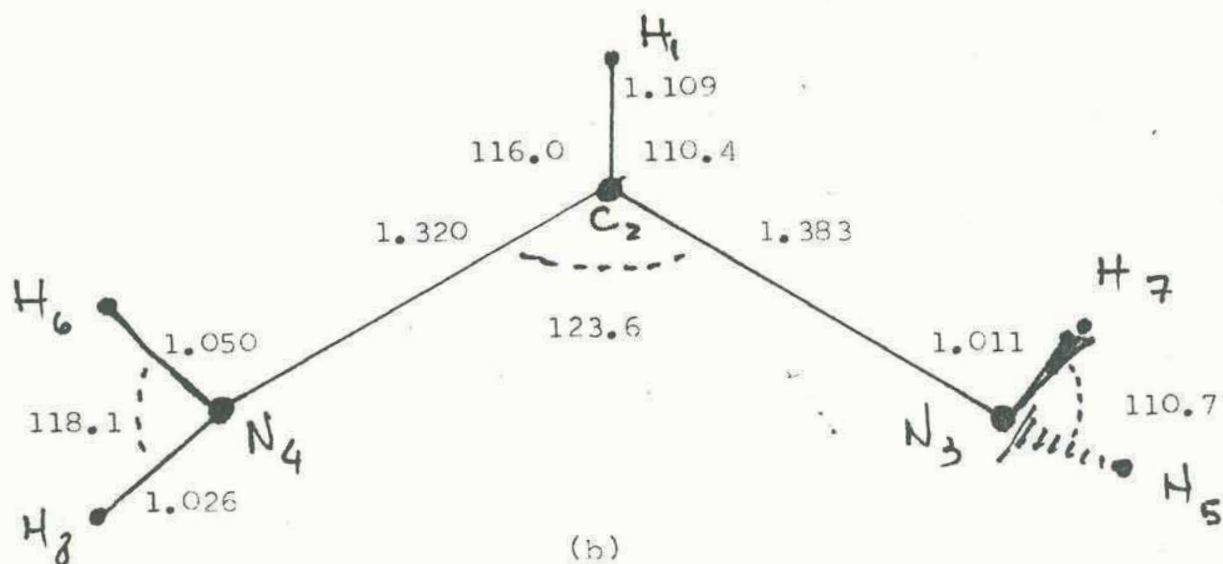
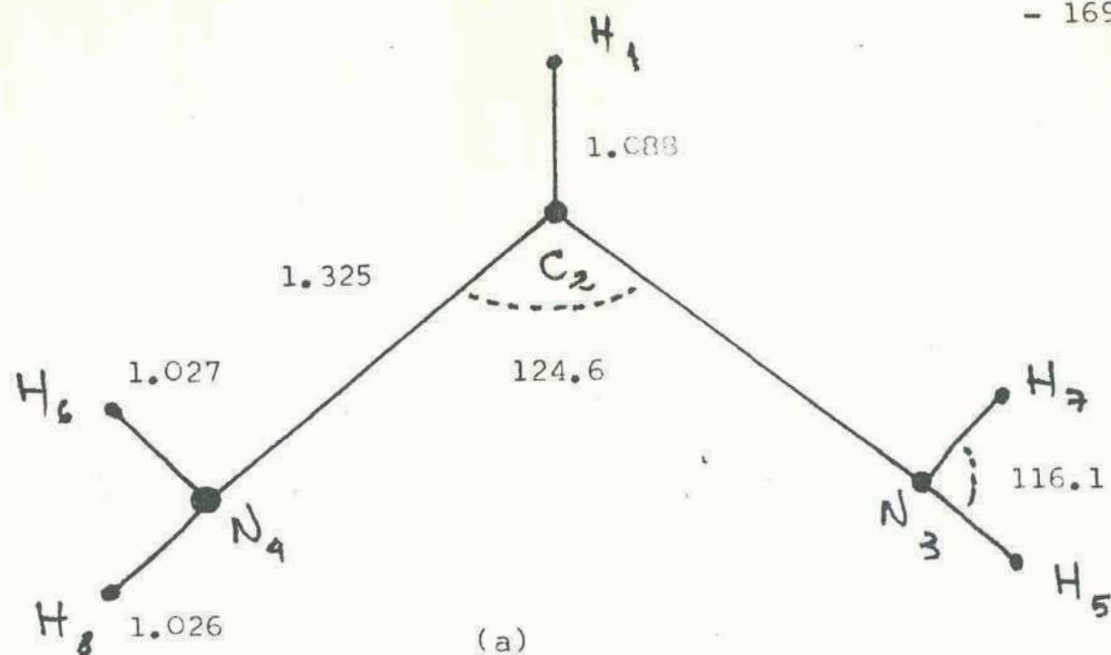


Figura III: Conformaciones geométricas de la molécula de amidino ionizada: a) conformación de equilibrio y b) conformación de transición. Las distancias se expresan en Å y los ángulos en grados.



es la configuración de capa cerrada de Hartree-Fock y se la asocia al coeficiente  $C_0$  del desarrollo (II.24a).

La Figura III nos muestra las conformaciones geométricas de equilibrio (a) y de transición (b), optimizadas, con el criterio de mínima energía.

El valor de energía de la conformación de equilibrio es  $-93606.06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , con una energía de correlación de  $-27.13 \text{ kcal/mol}$ . La componente de Hartree-Fock,  $C_0 = 0.98405$ .

La Figura IV nos muestra la barrera de energía potencial para la reacción, en función del parámetro de interpolación, definida por:

$$\Delta E = E(f) - E(0.0)$$

donde  $E$  es el valor de la energía electrónica y  $f$  el parámetro de interpolación.

La barrera de potencial posee un máximo en  $f = 0.5$ , para la conformación geométrica de la Figura III(b) y su valor es  $39.2 \text{ kcal/mol}$ .

## 1.2 Evolución de la densidad electrónica:

La Figura V nos muestra un esquema de las distribuciones electrónicas de los estados inicial y de transición de la reacción, y las Figuras VI, VII, VIII, IX, las principales variaciones de las multiplicidades estadísticas o grados de ligadura, valencias, poblaciones y cargas atómicas.

El reordenamiento nuclear es sencillo y consiste en la rotación o permutación de posiciones de los átomos de hidrógeno identificados en la figura V como  $H_5$  y  $H_7$ . Esto produce cambios aprecia-

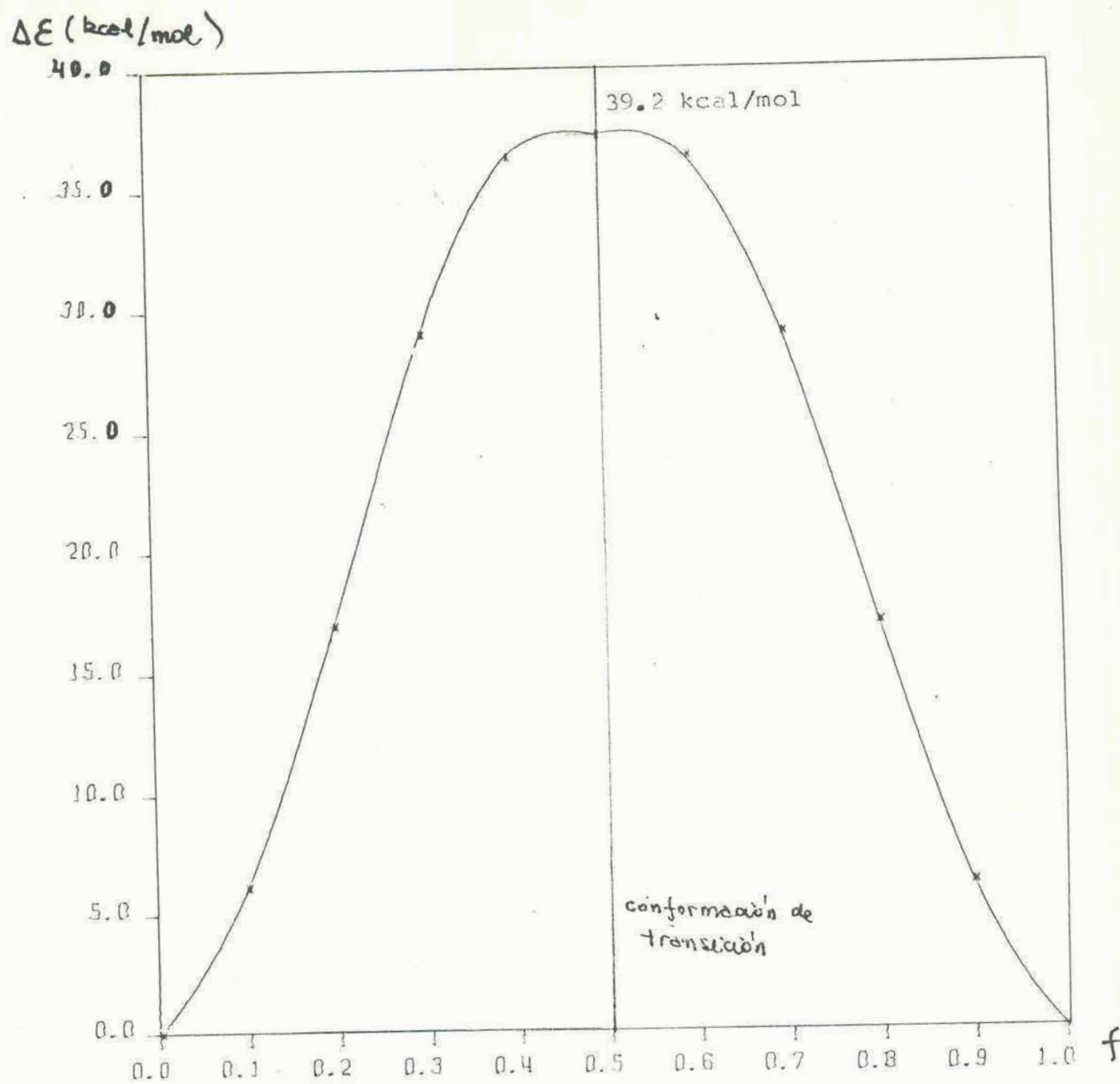
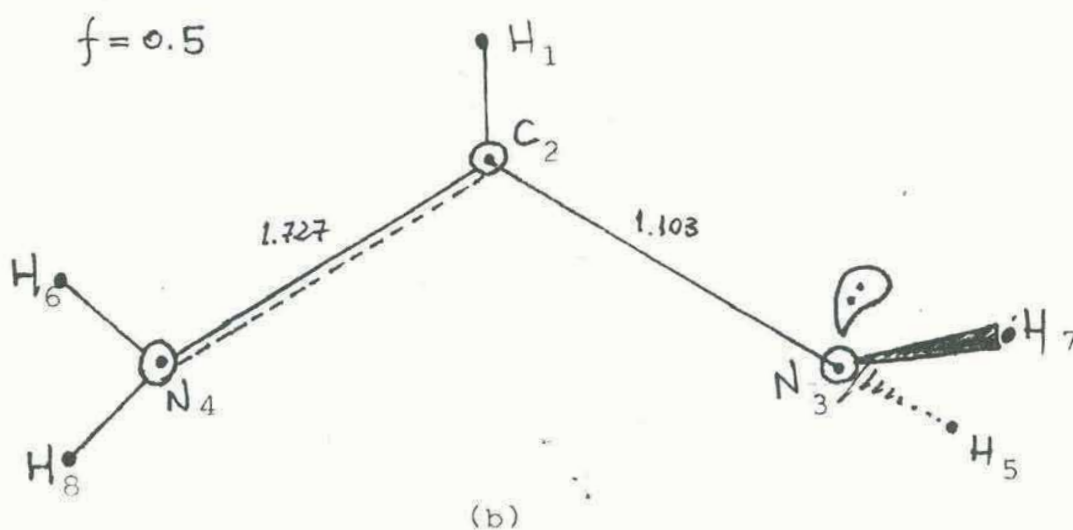
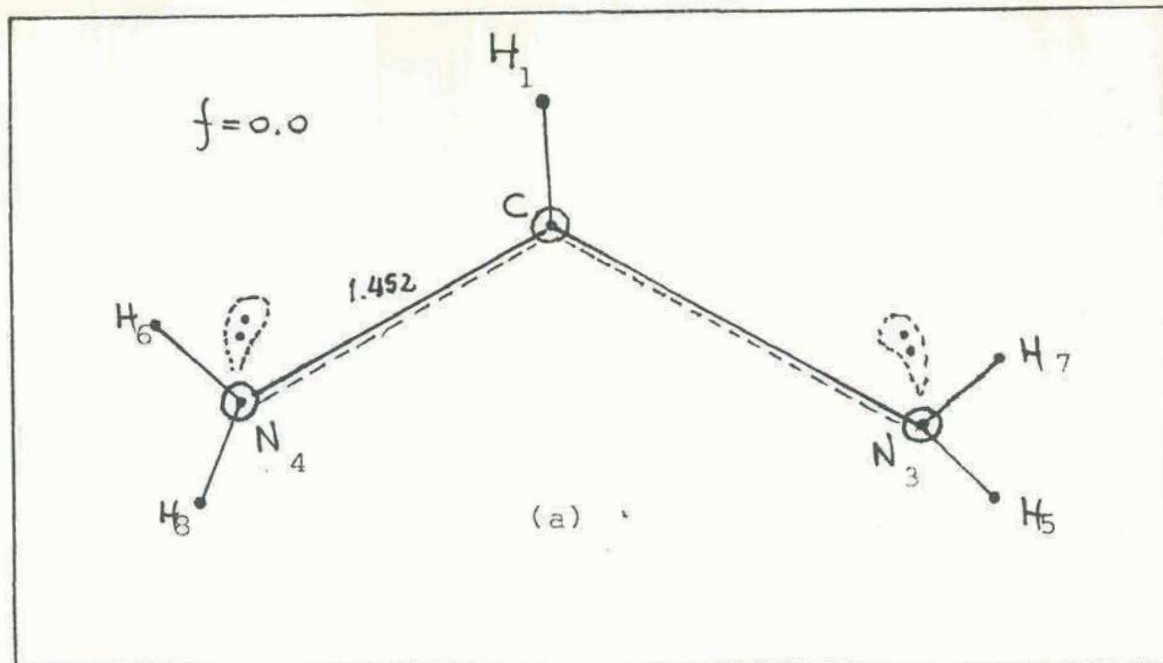


Figura IV: Barrera de potencial para la rotación del  
amidino:  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$



Símbolos:

⊙ Capas internas 1s.

⋄ Capas externas no ligantes: pares no ligantes.

— ligadura simple

== ligadura intermedia entre simple y doble.

Figura V: Esquema de la distribución electrónica de la rotación del amidino ionizado: a) conformación inicial y b) conformación de transición.

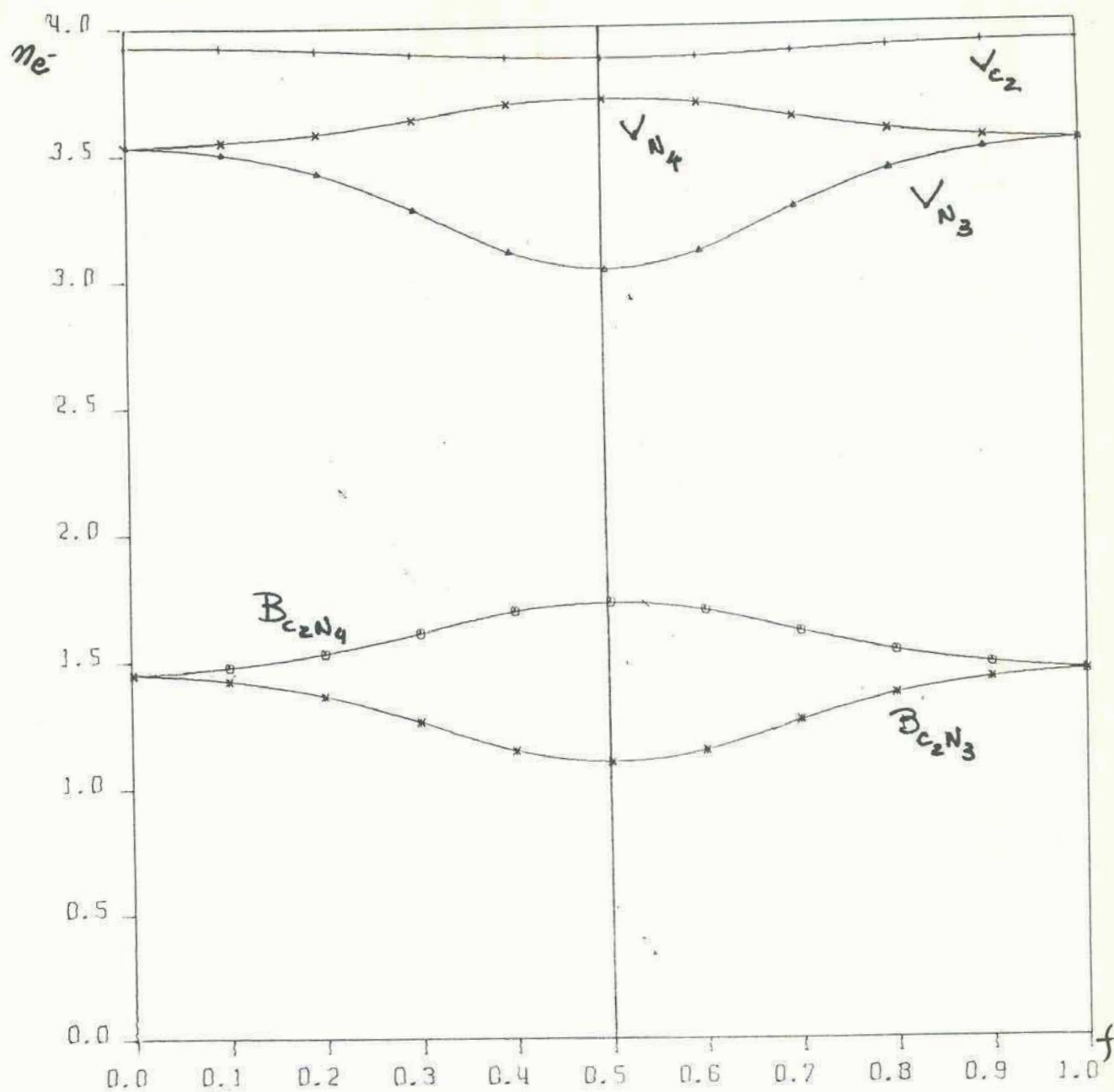


Figura VI: Grados de ligadura  $B_{CN}$  y valencias.



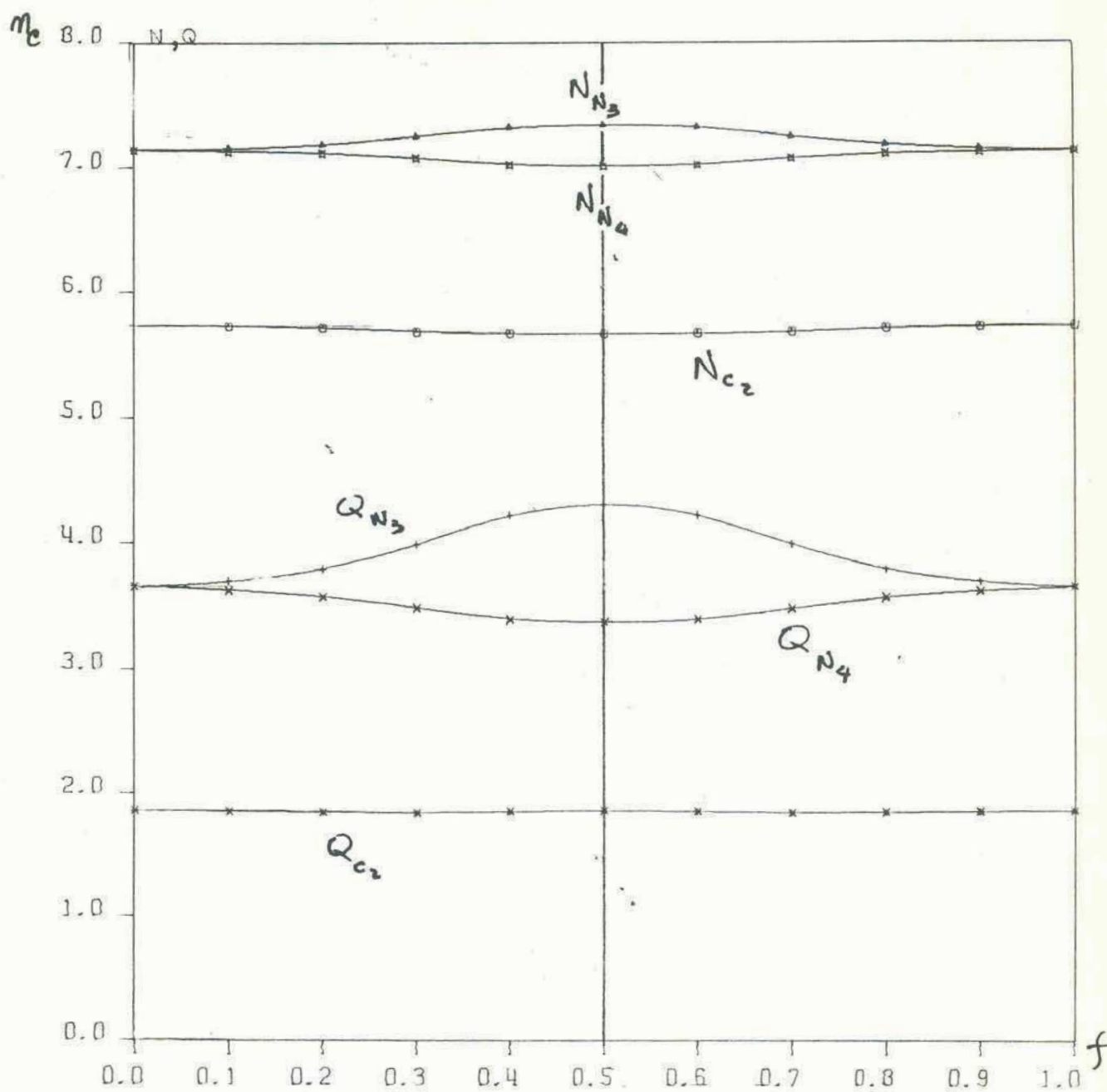


Figura VII: Poblaciones inactivas y activas.

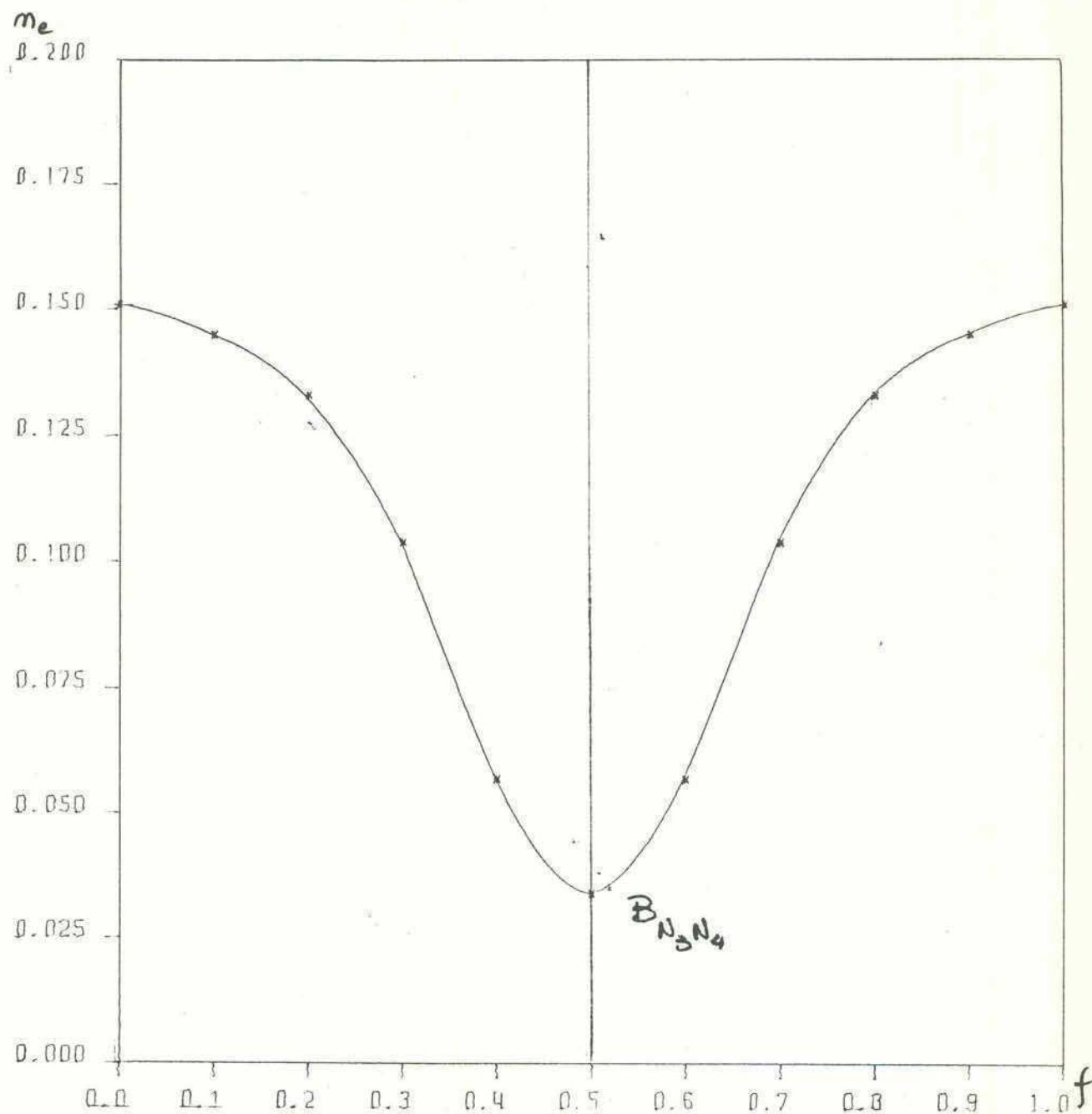


Figura VIII: Grado de ligadura N...N.

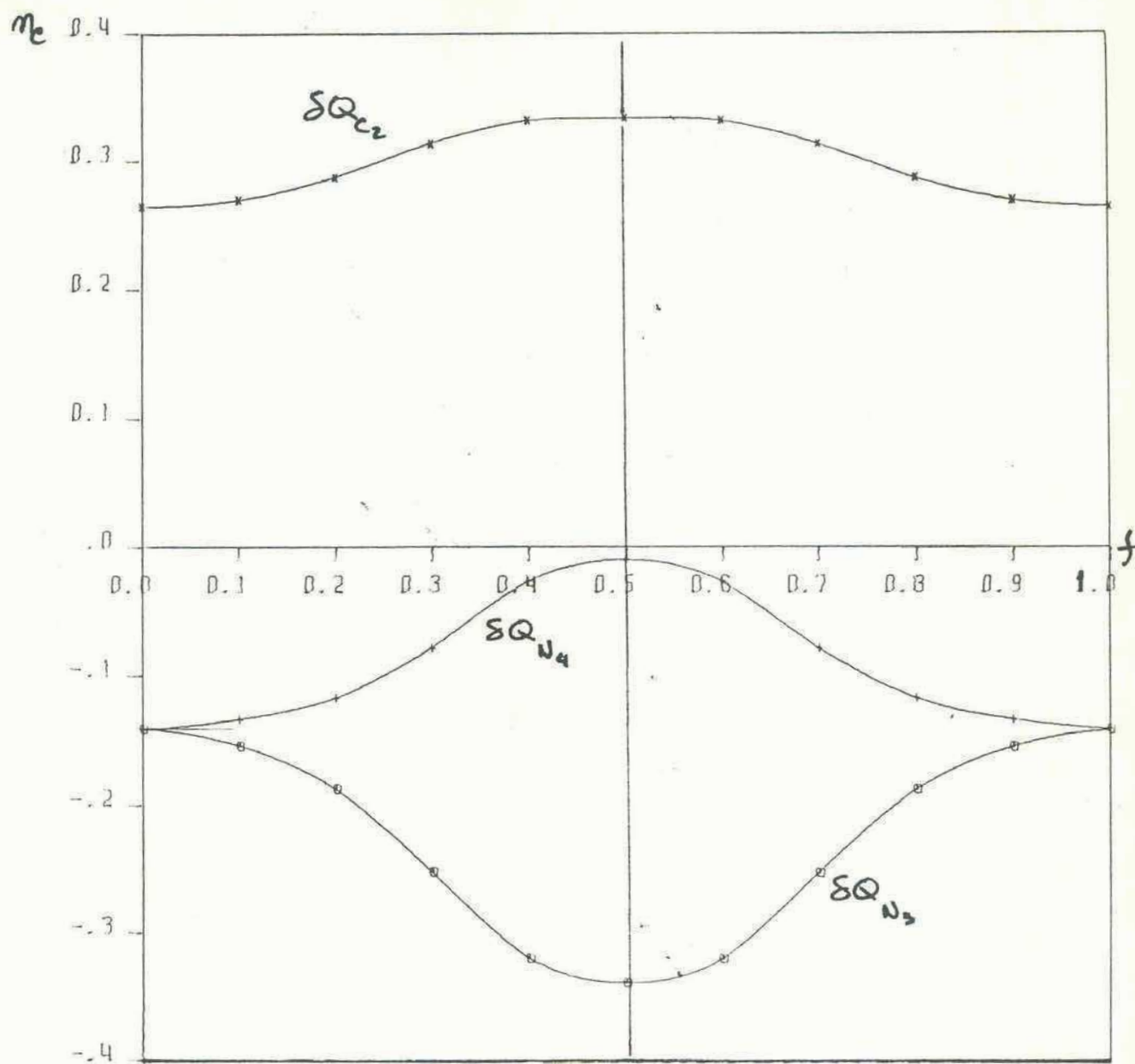


Figura IX: Cargas atómicas.

bles en las ligaduras CN y, por ende, en las estructuras electrónicas asociadas a esos átomos.

Podemos observar en la Figura VI, la variación de la multiplicidad estadística de la ligadura CN, una de ellas crece desde 1.452 hasta 1.727, mientras que la otra decrece desde 1.452 hasta un valor mínimo de 1.103. Es decir, una de ellas, la asociada a la región de la rotación, en la conformación de transición se convierte en una ligadura simple, mientras que la otra tiende a ser doble.

Las poblaciones atómicas de los átomos de nitrógeno nos muestran la existencia de un par no ligante no totalmente definido, pues  $Q_N = 3.656$ . Esto se debe a que el grado de ligadura es mayor que uno, por la delocalización de ese par no ligante sobre la región de la unión con lo cual la refuerza. A medida que nos acercamos a la conformación de transición, el átomo de nitrógeno  $N_4$  se incrementa su multiplicidad con el  $C_2$  y desaparece su par no ligante. Lo contrario ocurre en el  $N_3$ . En éste, se decrementa la correspondiente ligadura y se forma el par no ligante ( $Q_{N_3} (f=0.5) = 4.311$ )

La valencia del átomo  $N_4$  crece ligeramente mientras que el  $N_3$  decrece apreciablemente hasta 3.040 a partir de 3.534. Lo cual concuerda con el comportamiento de la distribución electrónica a su alrededor.

La valencia del  $C_2$  (Figura VI) se mantiene prácticamente constante durante el reordenamiento.

La Figura IX nos muestra las poblaciones de promoción o cargas de los átomos. El átomo C se halla con carga positiva durante todo el proceso y está cargado más positivamente en la conformación de transición. Los átomos de N se presentan cargados negativa-



mente siempre. El átomo  $N_4$ , es decir aquél que no es rotado, se presenta casi neutro en el estado de transición, mientras que el otro:  $N_3$  se hace más negativo. Luego, a partir de  $C_2$  y  $N_4$ , se transfiere carga al  $N_3$ , teniendo en cuenta que los átomos de hidrógeno no poseen promociones importantes.

Otro hecho interesante para prestarle atención, es una magnitud que posee un valor distinto al que hubiésemos predicho mediante una interpretación clásica: la ligadura  $N_3N_4$ . La Figura VIII nos muestra su variación en la reacción. Inicialmente posee un valor apreciable: 0.151, que es del orden de la típica ligadura por puente de hidrógeno, para ser casi nulo en la conformación de transición. Esto puede justificarse por la nube de simetría  $\pi$  que se forma entre los dos átomos N y el átomo C.

La última propiedad de esta redistribución se muestra en las Figuras X y XI. La Figura X nos muestra la variación de la falta de información media contenida en la distribución electrónica respecto al estado inicial. De acuerdo a su interpretación, (cf. Capítulo V), el sistema electrónico se ordena o bien posee menor diversidad [49] cuando comienza la rotación y recién se ve más diversificado o desordenado cuando se arriba a la conformación de transición.

La Figura XI por último nos muestra las contribuciones de los átomos y las ligaduras a <sup>los</sup> momentos dipolares. Ambas muestran un crecimiento hacia la conformación de transición. Luego esto implica que la población electrónica está distribuida en forma más simétrica en los estados inicial y final, con respecto al de transición. Esta interpretación es acorde con la asociada a la falta de información media.

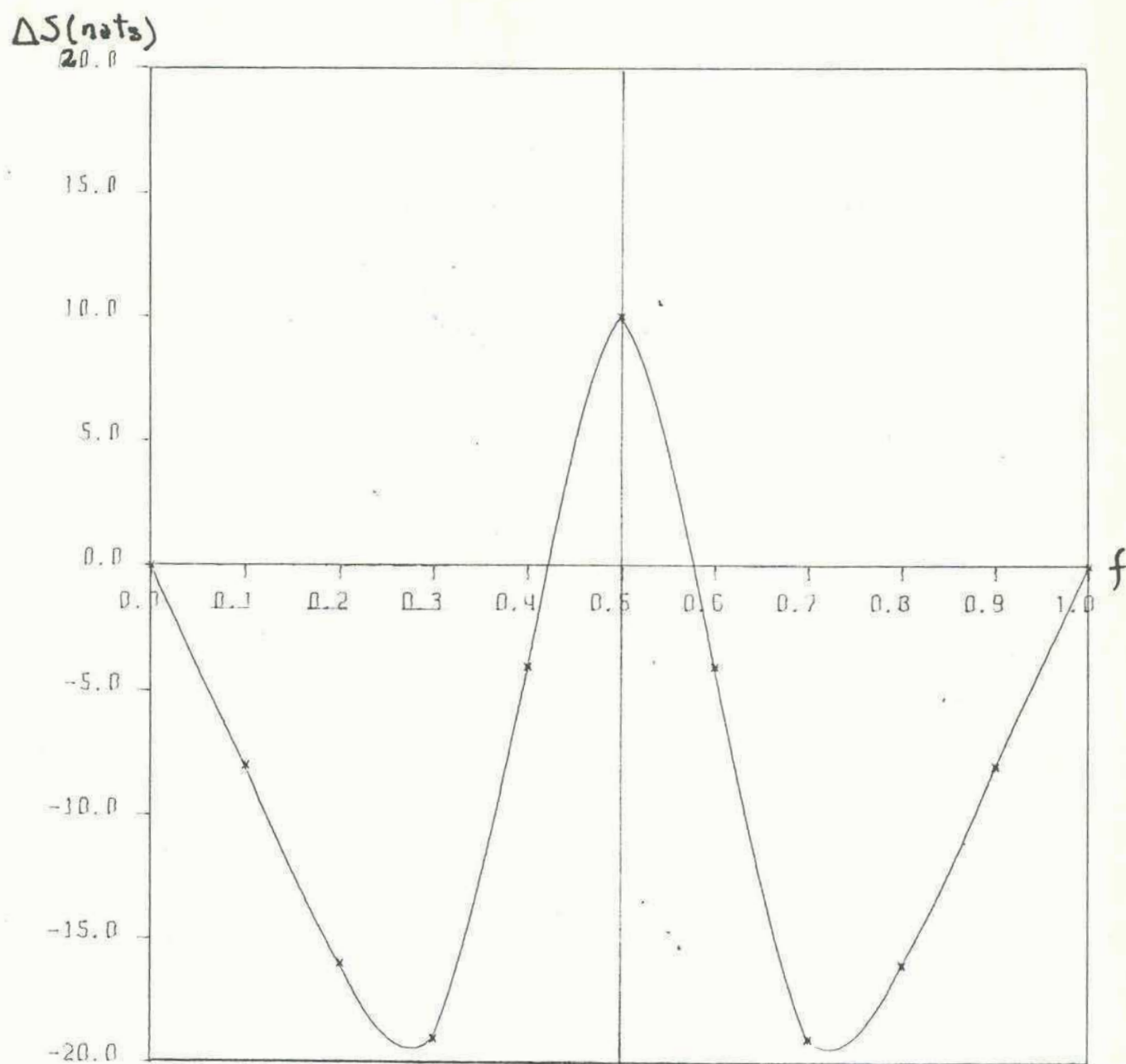


Figura X: Entropía contenida en la distribución electrónica del amidino ionizado en la rotación.

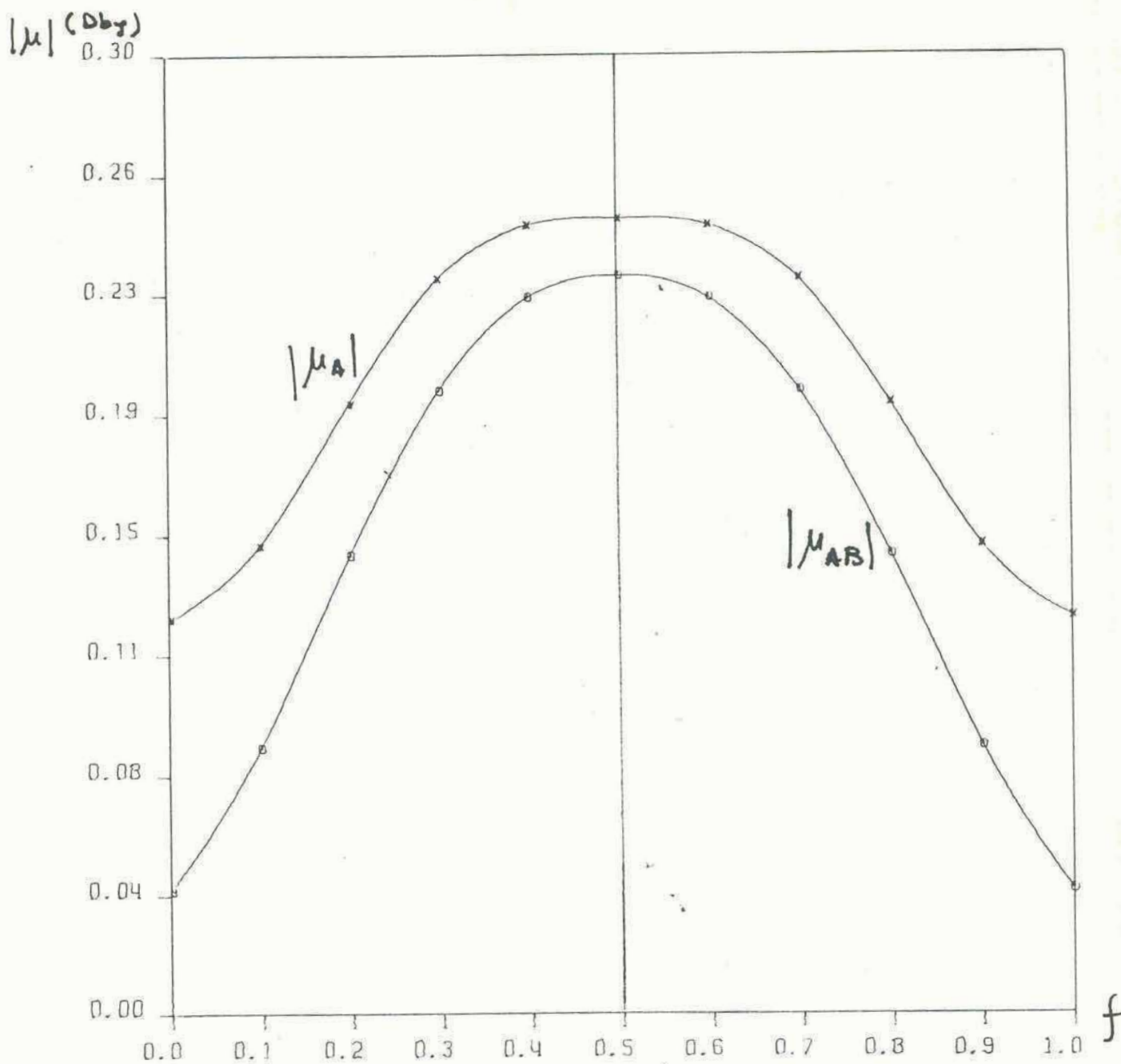


Figura XI: a) Contribuciones dipolares atómicas y por ligadura en la molécula de amidino ionizado.

## 2. Isomerización $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

### 2.1. Detalles del cálculo y conformaciones de equilibrio y transición.

El cálculo de tipo CI se efectuó mediante 15 configuraciones spin adaptadas.

La Figura XIIa. nos muestra las conformaciones geométricas de equilibrio (a y c) y transición, (b), optimizadas, con sus respectivas energías.

La Figura XIIb. representa la barrera de potencial asociada a esta reacción en función del parámetro de interpolación, definida por:

$$\Delta E(f) = E(f) - E(0,0)$$

donde aquí  $f$  está ligado directamente con el ángulo formado por N-C-H. El valor de esta barrera es 77.57 kcal/mol que se obtiene cuando el mencionado ángulo es  $67.5^\circ$ . Del mismo gráfico puede observarse la mayor estabilidad del compuesto HCN frente al CNH, por 22.36 kcal/mol.

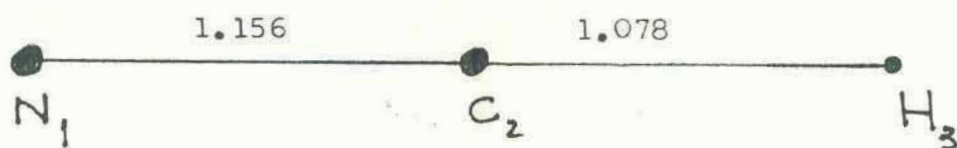
### 2.2. Evolución de la densidad electrónica.

La Figura XIII nos muestra un esquema de esta evolución electrónica. Los puntos salientes de esta evolución son:

- a. la variación del carácter de la valencia de los átomos de carbono y nitrógeno (Figura XIV).
- b. la variación de las multiplicidades estadísticas  $B_{\text{CH}}$ ,  $B_{\text{NH}}$  y  $B_{\text{CN}}$  (Figura XV).

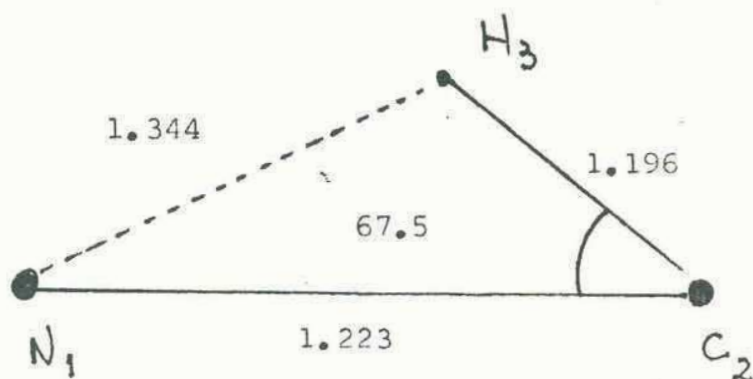
La migración del protón (H), produce un profundo reordenamiento a nivel electrónico en la estructura de ambos átomos pesados (C y N). A medida que se produce la migración del átomo de nitró-





$$\varepsilon_{\text{I}} = -58123.63 \text{ kcal/mol.}$$

(a)



$$\varepsilon_{\text{trans}} = -58046.06 \text{ kcal/mol}$$

(b)



$$\varepsilon_{\text{II}} = -58101.27 \text{ kcal/mol}$$

(c)

Figura XIIa: Conformaciones geométricas de la reacción  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

(a) Conformación inicial (I) (b) conformación de transición. (c) conformación final (II).

Las distancias en Å y los ángulos en grados.

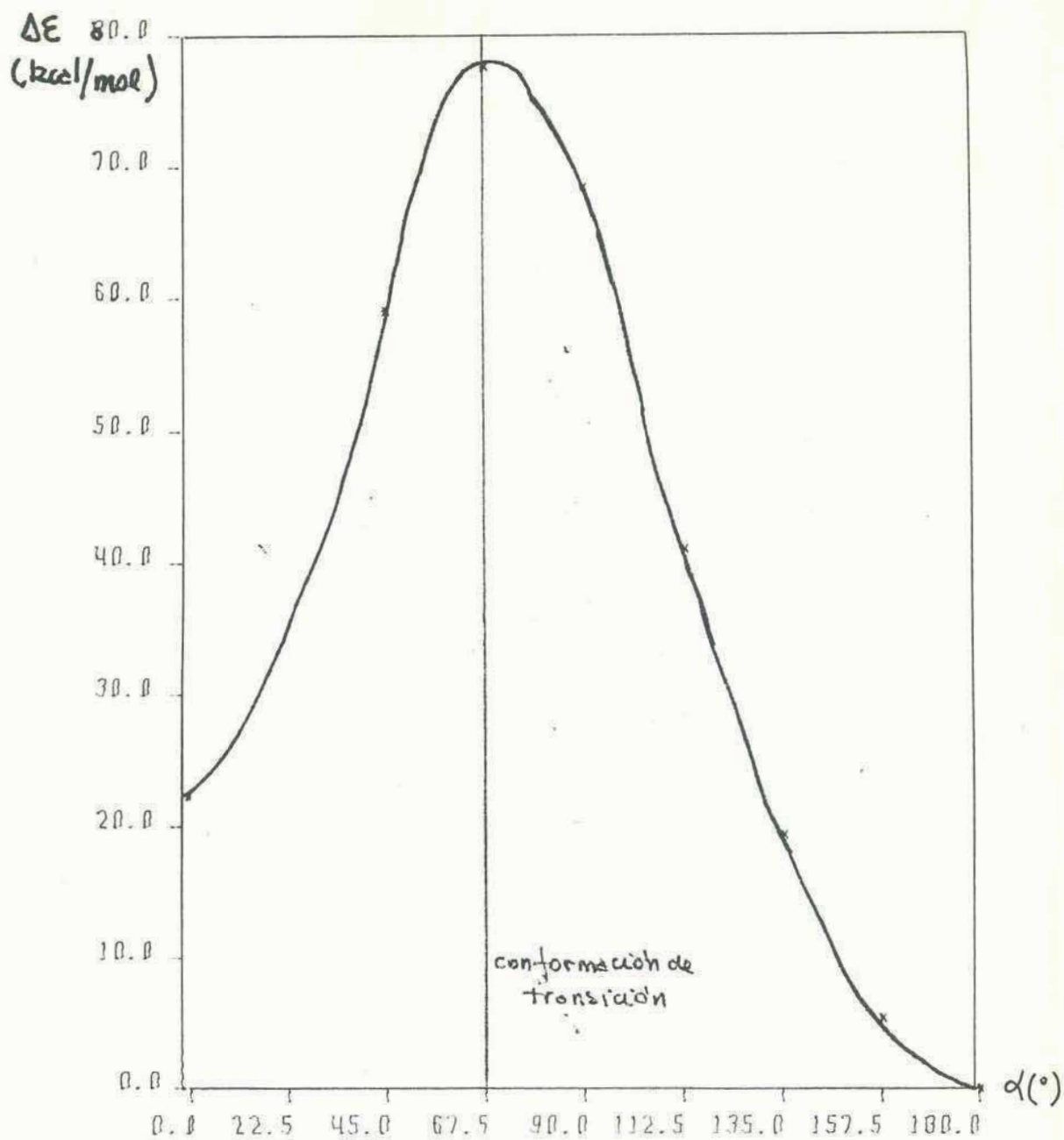


Figura XIIb: Barrera de potencial asociada a la reacción de isomerización  $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{NCH}$ .

pares no ligantes delocalizados sobre la ligadura, producen una multiplicidad mayor que 2 y menor que 3 (intermedia).

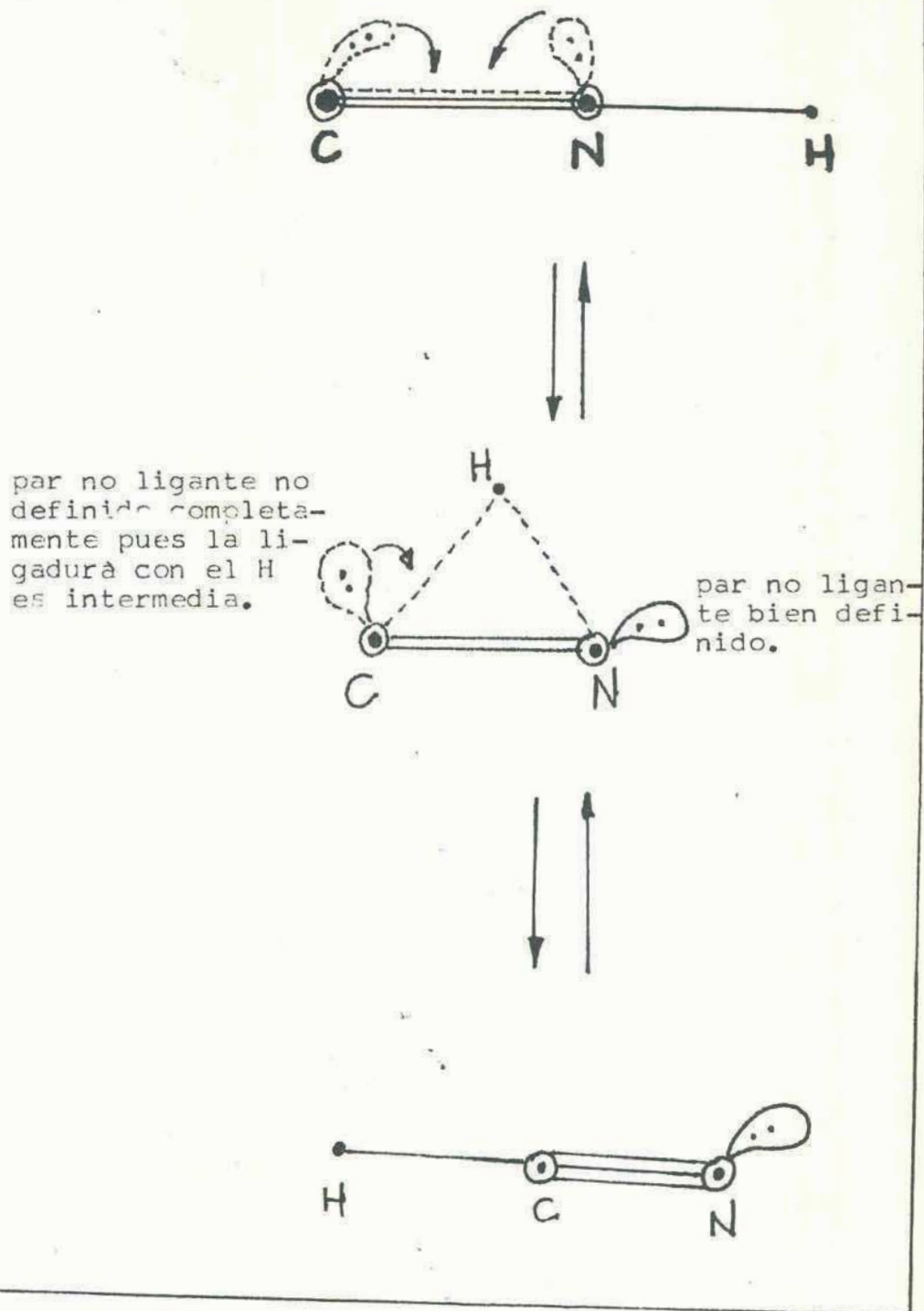


Figura XIII: Esquema de la evolución de la densidad electrónica de la isomerización  $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ .

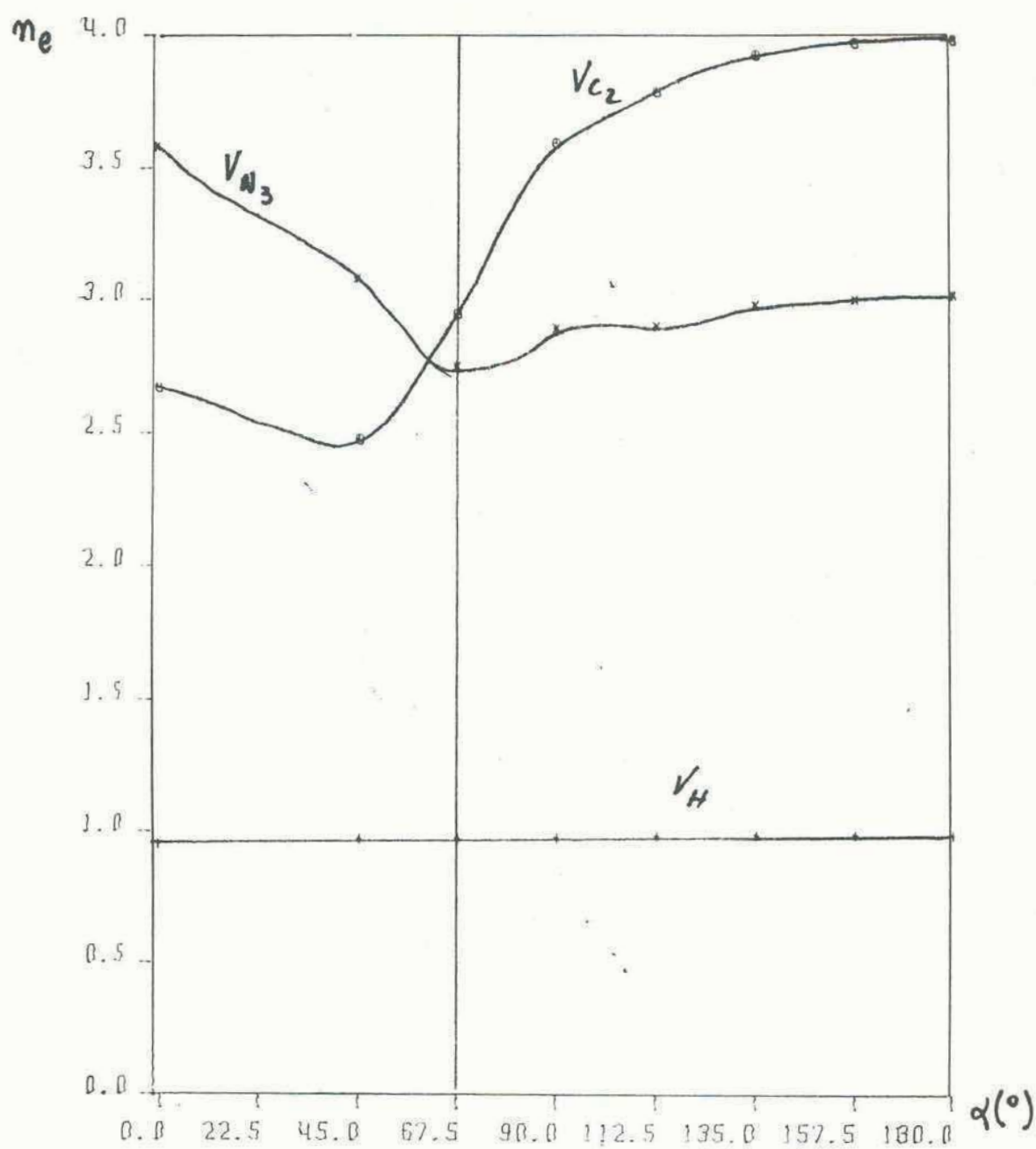


Figura XIV: Variación de la valencia en la reacción isomérica:  
 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .



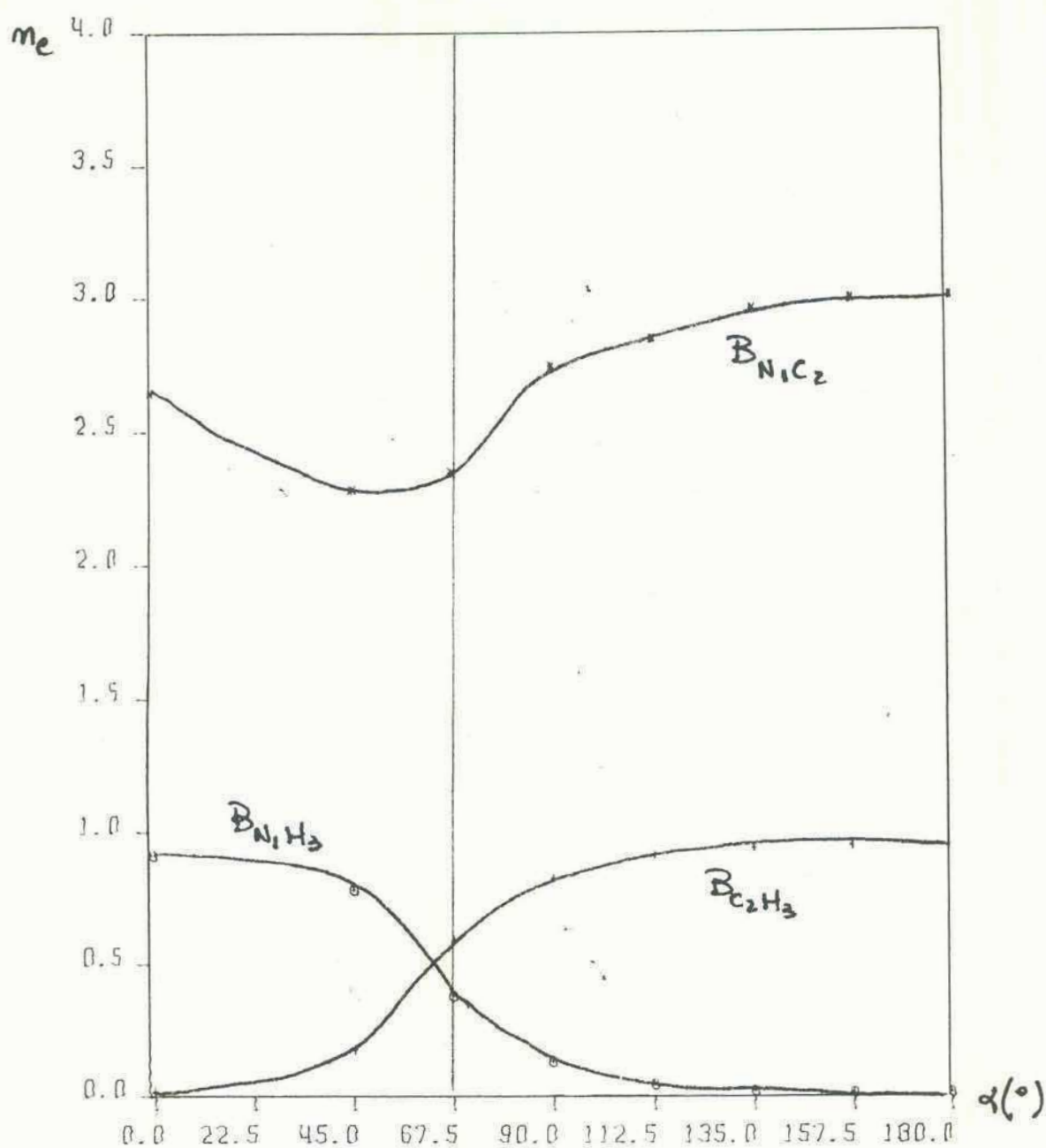


Figura XV: Variación de las multiplicidades estadísticas en la reacción  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

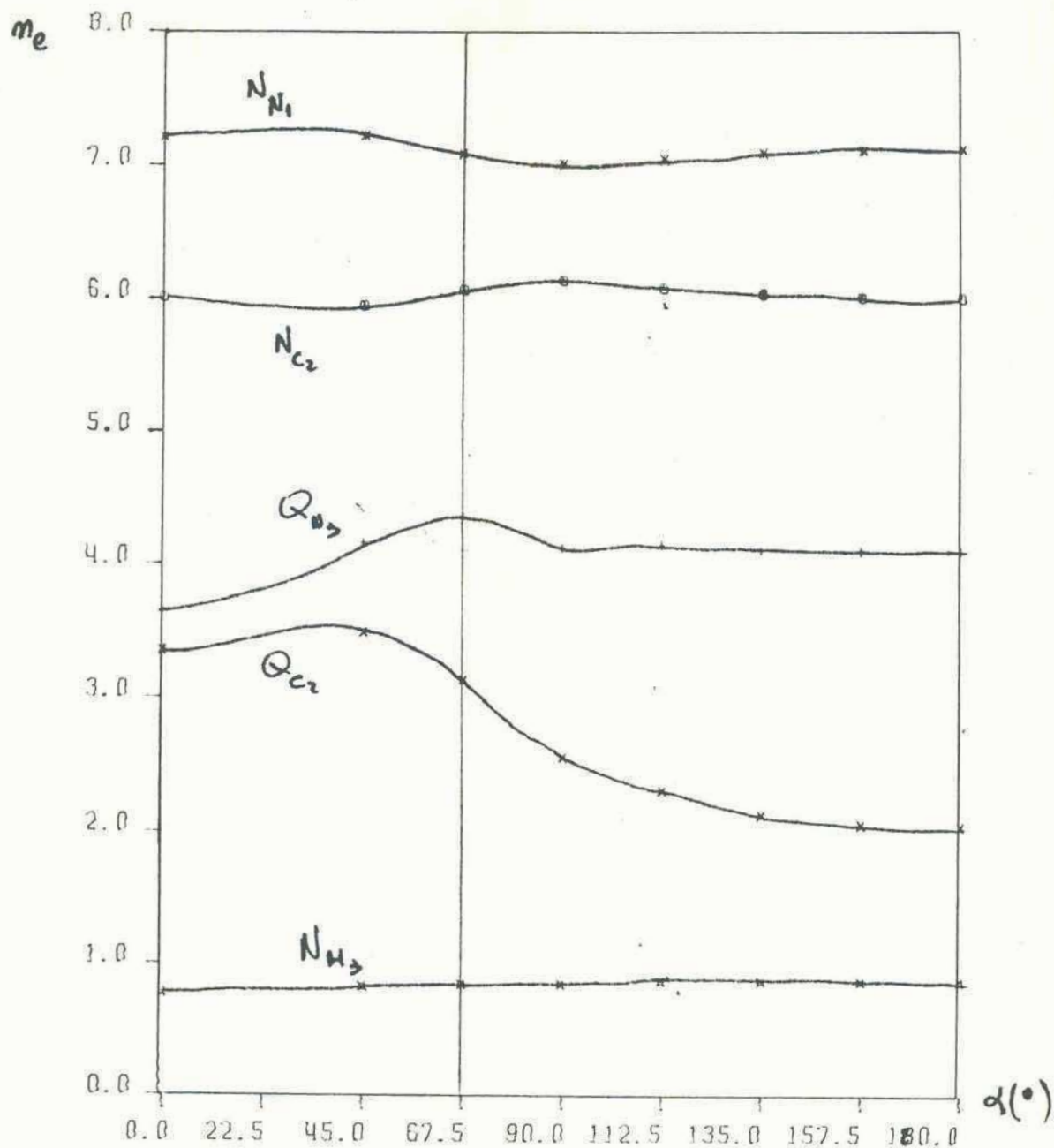


Figura XVI: Poblaciones globales ( $N_A$ ) e inactivas ( $Q_A$ ) de la isomerización  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

geno disminuye su valencia hasta hacerse mínima en la conformación de transición, para luego crecer ligeramente hacia el final de la reacción (Figura XIV). Esto se puede observar además a partir de la Figura XVI, que nos muestra las poblaciones inactivas y globales de cada átomo. En el nitrógeno hay un incipiente par no ligante en el estado inicial, que se refleja en su población inactiva (3.650), esto hace que su valencia sea distinta de 3.0, como hubiese sido de esperar desde el punto de vista clásico, que se realiza perfectamente hacia el estado final, donde la población inactiva es prácticamente 4. Las multiplicidades de las uniones que forma el nitrógeno se pueden observar en la Figura XV y nos muestran, claramente, cómo el  $B_{NH}$  se hace nulo, cuando el protón migra hacia el carbono, como lo atestigua el  $B_{CH}$ , que tiende a la unidad en la conformación final. La multiplicidad  $B_{NC}$  es aproximadamente 2.5 en el estado inicial, decrece hacia el estado de transición, para crecer marcadamente hacia el valor 3.0 en el estado final.

A medida que se reordena la estructura del átomo N en el sistema, el átomo de carbono posee una valencia creciente desde 2.669, en el estado inicial, lo cual nos indica un par no ligante en el carbono como así lo muestra su carga inactiva (Figura XVI), hasta el valor 3.977 que indica la desaparición del par no ligante.

Todas las valencias libres de los átomos son pequeñas pues siempre los átomos permanecen ligados los unos a los otros no presentando ninguno de ellos un fuerte carácter atómico, es decir, aislado de los demás. En relación con esto (ver Figura XV) es interesante que, el grado de ligadura del átomo migratorio (H) es igual con respecto al C y al N, cerca del punto de transición. Esto hace al

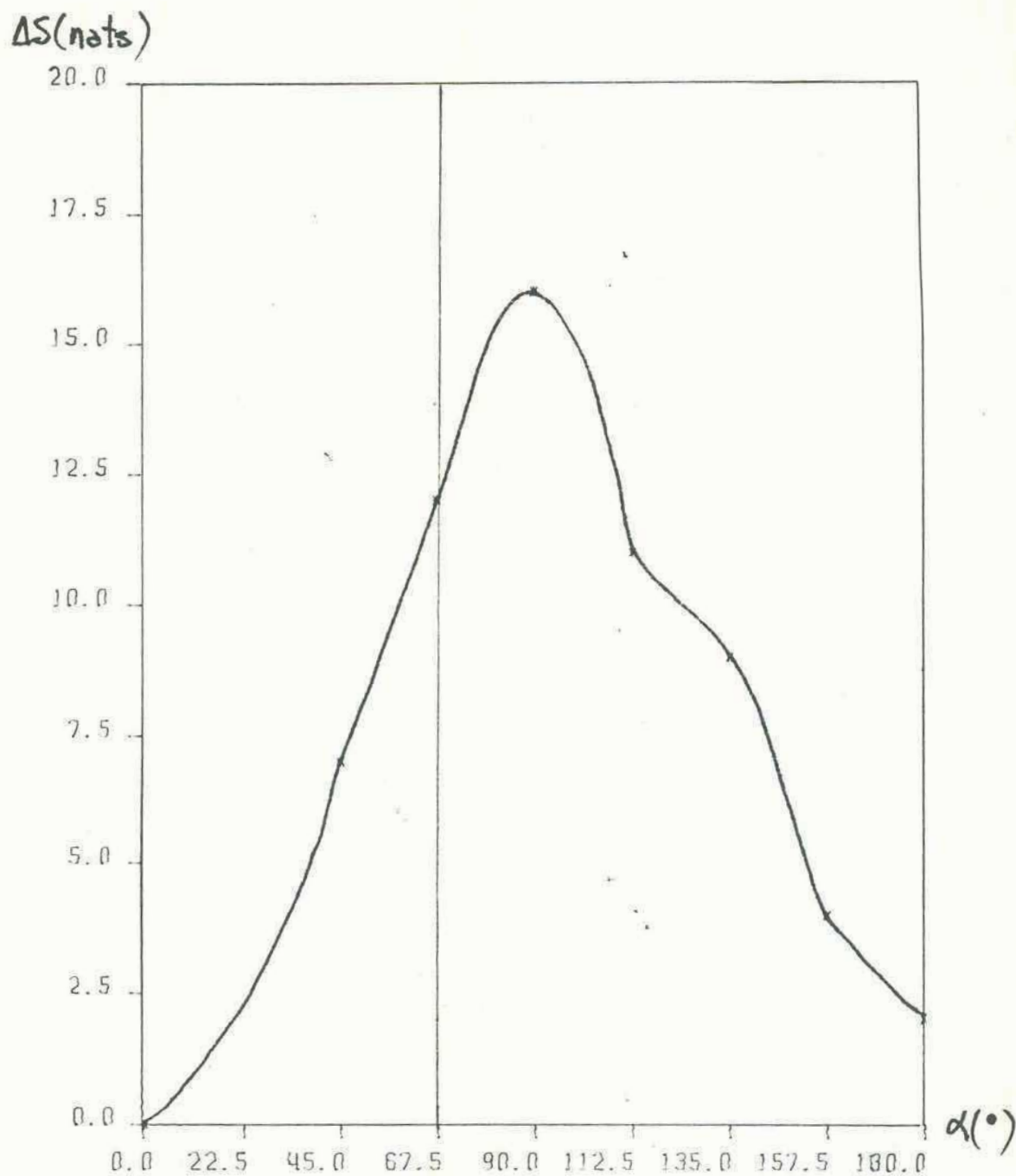


Figura XVIIa: Variación de la información media o entropía durante la reacción  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .



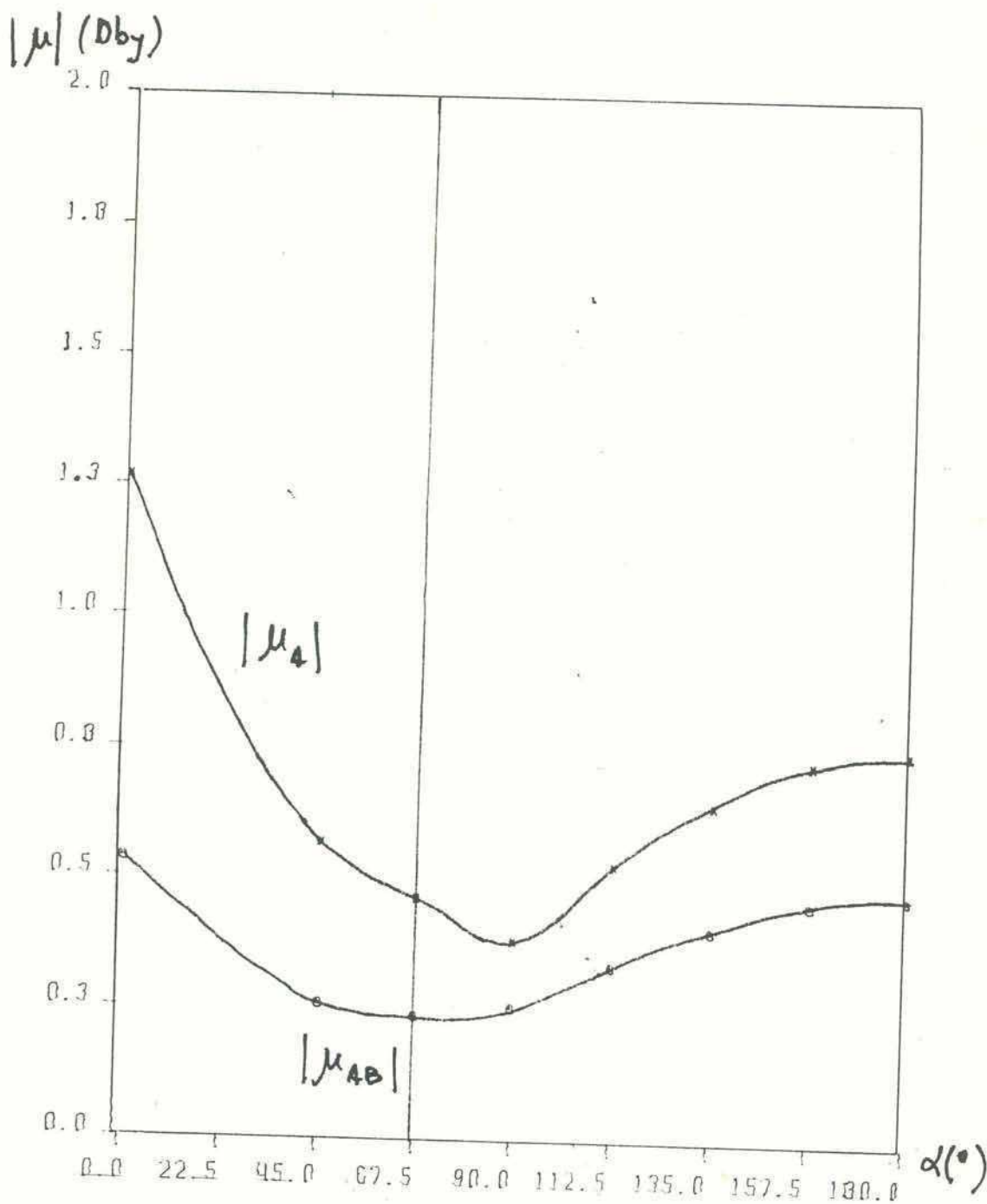


Figura XVIIb: Contribuciones dipolares durante la isomerización  
 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ .

estado de transición aparecer como el límite entre la ligadura del H con los átomos pesados.

Las Figuras XVIIa y XVIIb nos muestran la variación de la falta de información media y las contribuciones dipolares atómica y por ligaduras (en módulo).

Según la interpretación (ver Cap.VI) de la falta de información media se observa que el sistema se desordena hacia el estado de transición y muestra al estado final como más desordenado que el inicial. Lo mismo puede inferirse a partir del análisis de los módulos del momento dipolar, es decir, al decrecer hacia el estado final, se observa la distribución de carga más simétricamente repartida en el estado final que el inicial, pero menos que en los estados intermedios.

### 3. Isomerización FCN $\rightleftharpoons$ CNF.

#### 3.1. Detalle del cálculo y conformaciones geométricas.

La función de onda utilizada para este cálculo es una combinación de 231 configuraciones electrónicas spin-adaptadas.

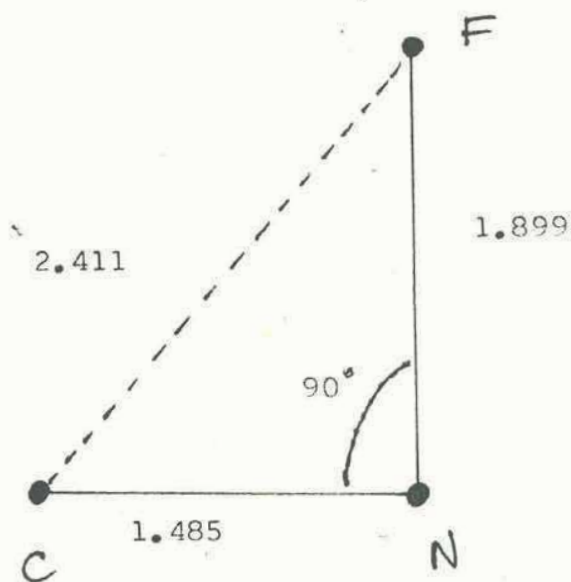
Las conformaciones geométricas de equilibrio y de transición se esquematizan en la Figura XVIII, con los correspondientes valores geométricos optimizados y sus energías totales asociadas.

La Figura XIX muestra la barrera de potencial asociada a esta reacción. Observamos de ella que el sistema inicial FNC es menos estable que el NCF por 55.32 kcal/mol. El comportamiento es interesante, vemos pues que se observa un crecimiento lento hasta los 67.5° aproximadamente y luego se produce un crecimiento muy marcado del orden de 100 kcal/mol en un rango de 22°. Después, un decrecimiento brusco del orden de 120 kcal/mol en un rango también de 22° para



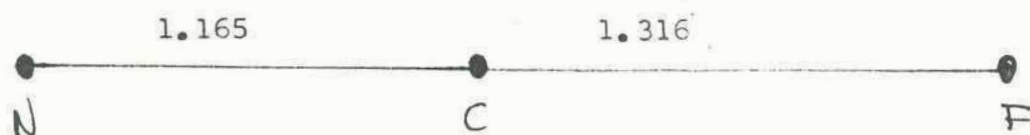
$$\mathcal{E} = -119877.37 \text{ kcal/mol}$$

(a)



$$\mathcal{E} = -119788.56 \text{ kcal/mol}$$

(b)



$$\mathcal{E} = -119932.69 \text{ kcal/mol}$$

(c)

Figura XVIII: Conformaciones geométricas de la reacción de isomerización  $\text{NCF} \rightleftharpoons \text{FNC}$ .

(a) conformación inicial (FNC), (b) conformación de transición y (c) conformación final (NCF)

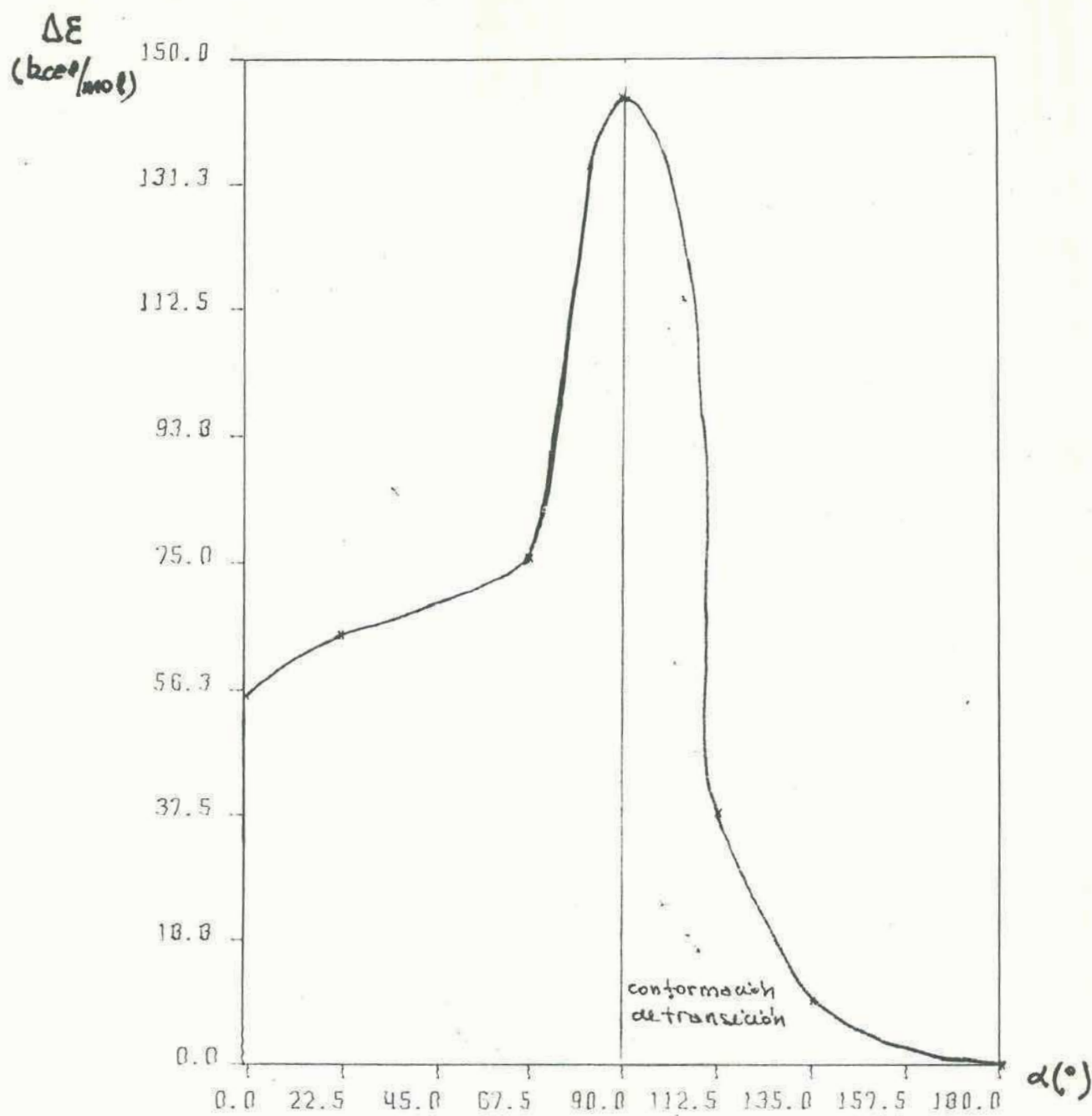


Figura XIX: Barrera de potencial asociada a la isomerización  $\text{FNC} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .



decrecer suavemente hacia el estado final. Esta forma indica un reordenamiento electrónico pronunciado que veremos en detalle en el apartado siguiente. El máximo de la curva se ubica en el valor de ángulo F-C-N de  $90^\circ$  y posee un valor de 144.13 kcal/mol. Recuérdese que en analogía con el caso de isomerización anterior, que aquí esta barrera crece notablemente en comparación con la mencionada, pues se trata de la migración de un átomo pesado: el F.

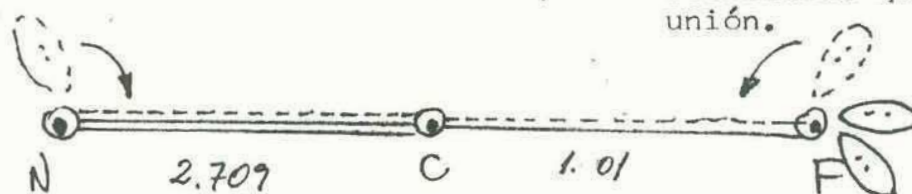
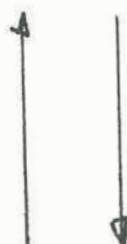
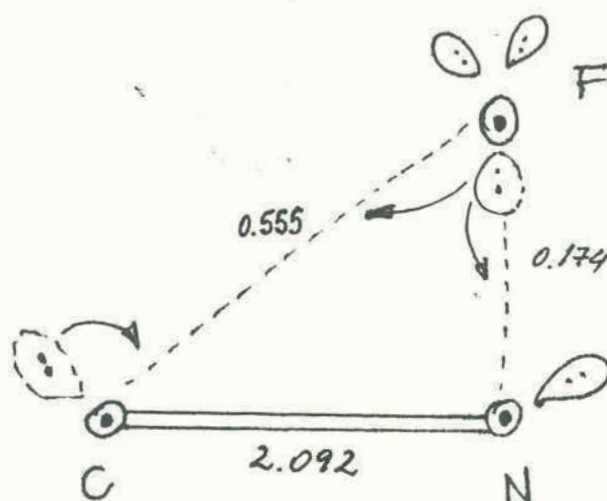
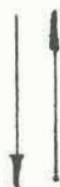
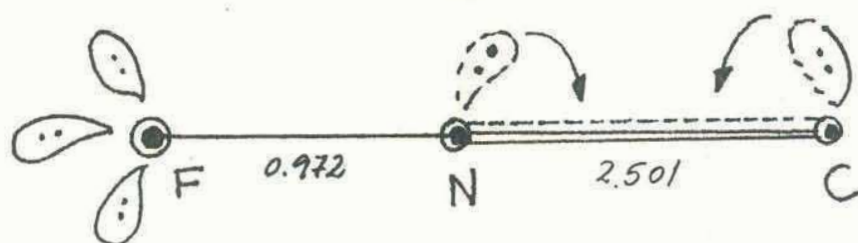
### 3.2. Evolución de la densidad electrónica:

La Figura XX esquematiza la evolución de la distribución electrónica en la reacción.

Veamos, en primera instancia, en la Figura XXIIa los comportamientos de las multiplicidades estadísticas y las valencias atómicas.

En primer término, la multiplicidad estadística  $B_{CN}$ , a pesar de decrecer y presentar un mínimo de 2.092 en el valor angular de  $67.5^\circ$ , termina así en el mismo valor que presentaba en el estado inicial. En cambio, es diferente el comportamiento de  $B_{NF}$  y  $B_{CF}$ . El primero indica que el átomo de fluor está ligado al átomo de nitrógeno con un valor muy cercano a uno, es decir, una ligadura simple entre ellas. Esto indica que los pares no ligantes del fluor no se delocalizan sobre la unión. Luego decrece hasta hacerse muy pequeño, pero no estrictamente nulo. La multiplicidad  $B_{FC}$  es casi nula en el estado inicial y crece en forma irregular hasta un valor un poco superior a 1.0 en el estado final, donde los átomos están ligados. Cerca del estado de transición se cruzan ambas multiplicidades, hecho

pares no ligantes delocalizados sobre la ligadura, para formar la ligadura intermedia entre doble y triple.



par no ligante apenas delocalizado que refuerza la unión.

Figura XX: Esquema de la evolución de la distribución electrónica en la reacción  $\text{FNC} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .

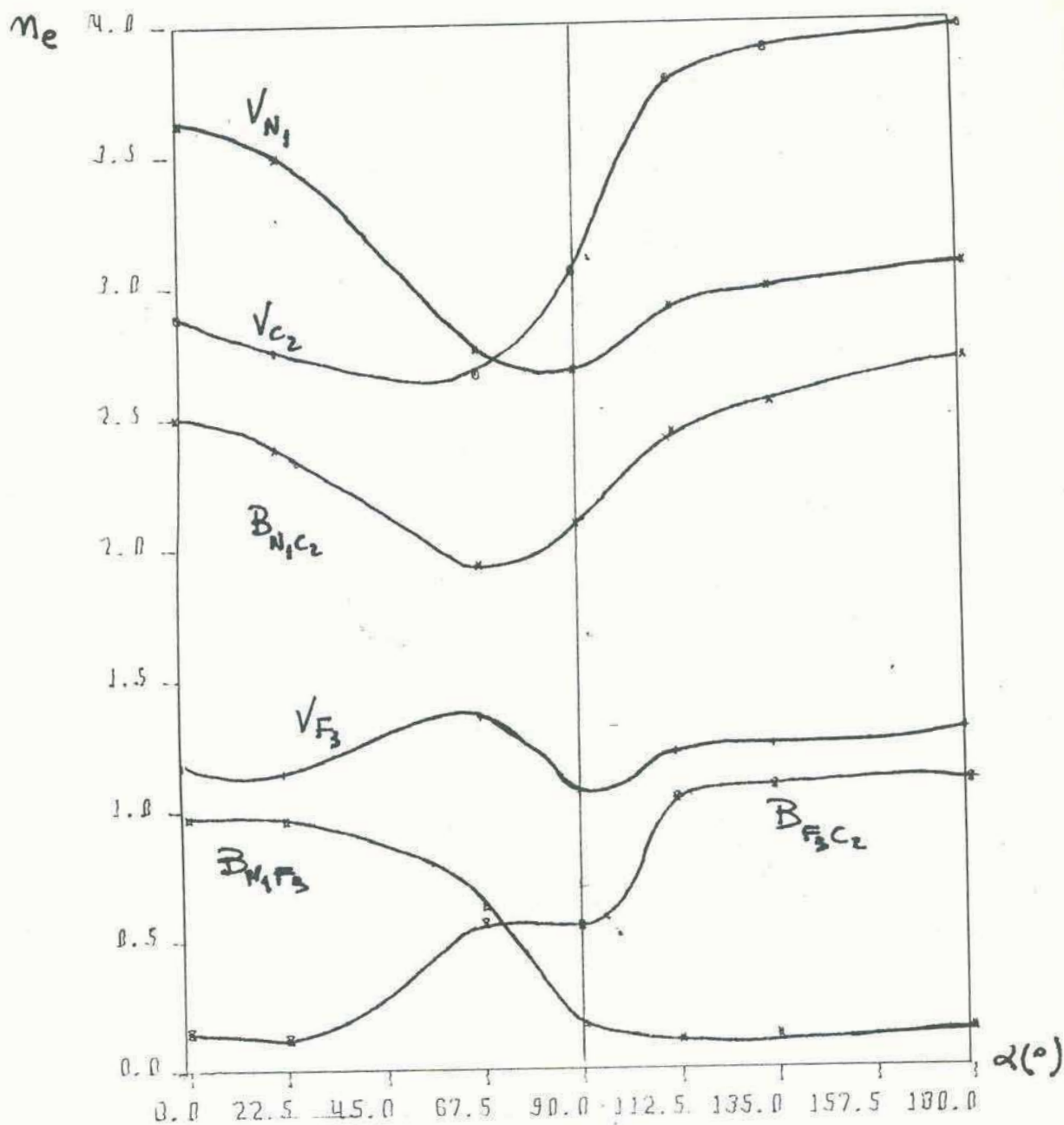


Figura XXIa: Valencias y multiplicidades estadísticas durante la isomerización  $CNF \rightleftharpoons NCF$ .

éste que revela que en la migración, el átomo F no presenta carácter atómico pues siempre está ligado a otro átomo.

En el mismo gráfico podemos observar las valencias atómicas. La valencia asociada al carbono Vc, parte de un valor menor que 3.0, lo cual revela la existencia de un par no ligante bastante definido. Este comienza a definirse completamente como lo revela el decrecimiento de la valencia, para crecer luego en forma continua hasta llegar a un valor próximo a 4.0, saturando de esta manera al átomo C.

El átomo N decrece su valencia, lo cual indica la definición del par no ligante del mismo.

La Figura XXIIb nos permite observar la variación de la población relativa de promoción  $\Delta Q$  de los átomos de la reacción. El átomo N comienza ligeramente cargado positivo, a medida que comienza la migración del F, se carga negativamente, luego positivamente, alrededor del estado de transición y por último, cuando el F finaliza su migración hacia el carbono, el nitrógeno termina cargado negativamente. El átomo de carbono aparece en algunos tramos de la reacción, como cargado negativamente, pero finalmente termina con carga positiva. El átomo F posee en principio un estado neutro, se comienza a cargar positivamente y luego de pasar por una máxima población negativa, termina cargado de esa misma manera.

Este comportamiento de los átomos revela transferencias de carga entre ellos, de tipo oscilante. Y esto es una característica interesante de la reacción. El N adquiere carga negativa, es decir, acepta electrones, el fluor también, y por supuesto el carbono es el donador de esa carga.



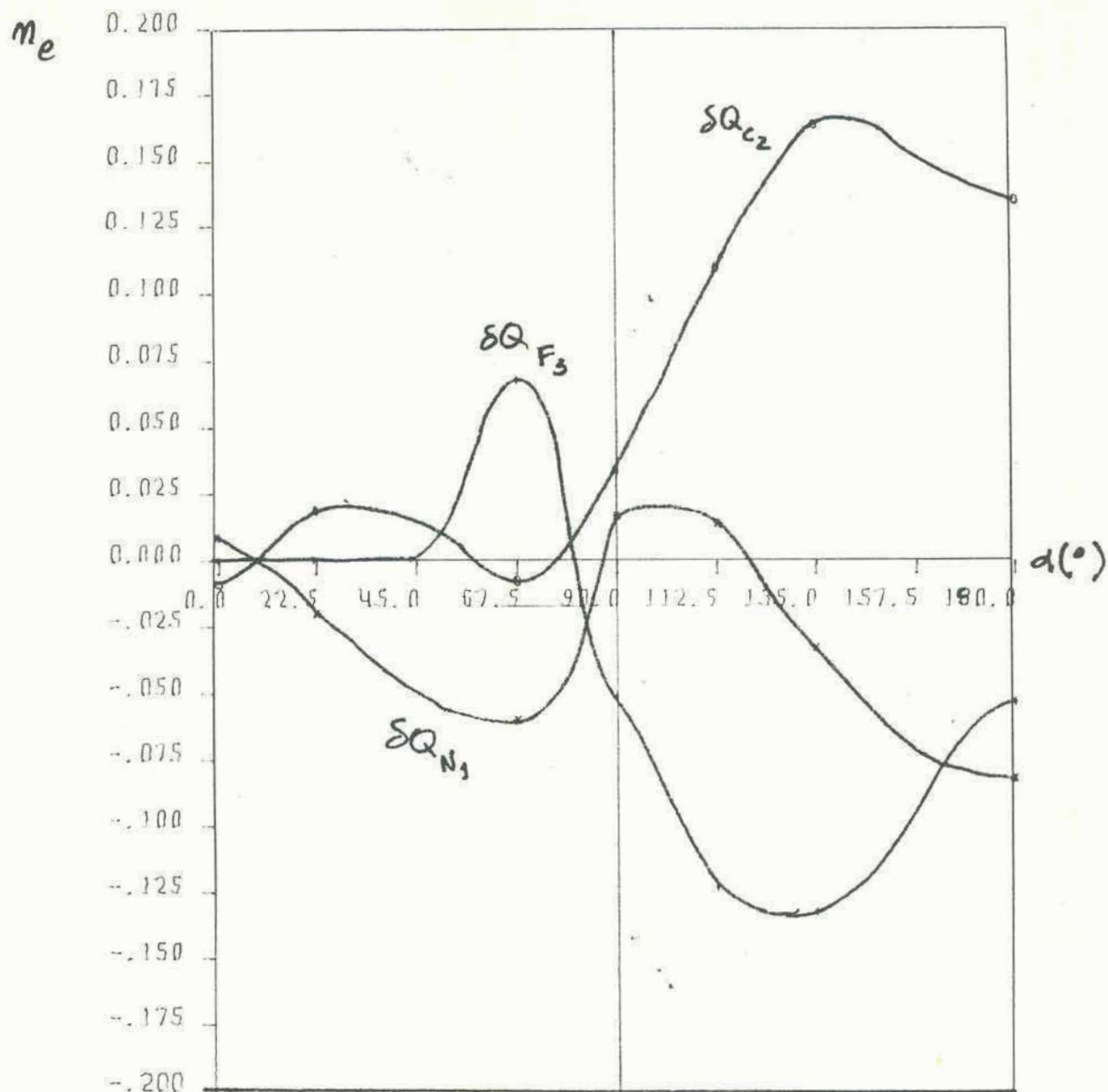


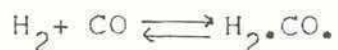
Figura XXIb. Cargas en los átomos durante la reacción  $\text{FCN} \rightleftharpoons \text{CNF}$ .

Por último las Figuras XXII y XXIII muestran las variaciones de entropía de la distribución electrónica y las contribuciones dipolares de los átomos y de las ligaduras, respectivamente.

La variación de entropía indica que la situación más desordenada es la conformación de transición. El sistema CNF es más desordenado que el NCF.

El momento dipolar indica que la distribución de carga es más uniforme en la conformación final (NCF), pero en el estado de transición nos muestra una tendencia a uniformizarse y presentan mínimos bien definidos. Esto coincide perfectamente con la información obtenida de  $\Delta S$ .

#### 4. Reacción bimolecular de formación del formaldehído. (Figura II(b)).



##### 4.1. Detalle del cálculo y conformaciones geométricas:

En este caso mostramos por primera vez una reacción bimolecular, donde la conformación inicial es un super-sistema ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) que evoluciona para formar una molécula:  $\text{H}_2\text{CO}$ , el formaldehído.

La función de onda CI está construida por 33 configuraciones electrónicas spin-adaptadas. La Figura XXIV nos permite observar las conformaciones geométricas inicial, de transición y final de este reordenamiento, con sus energías totales asociadas.

La Figura XXV muestra la barrera de potencial asociada. De ella puede observarse que el supersistema ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) es menos estable que la molécula  $\text{H}_2\text{CO}$  por 13.44 kcal/mol. Una barrera de potencial es más difícil de "saltar" cuanto más "ancha" y más "alta" sea, éste es el presente caso, se nos presenta "ancha" y "alta": 185.00 kcal/mol.

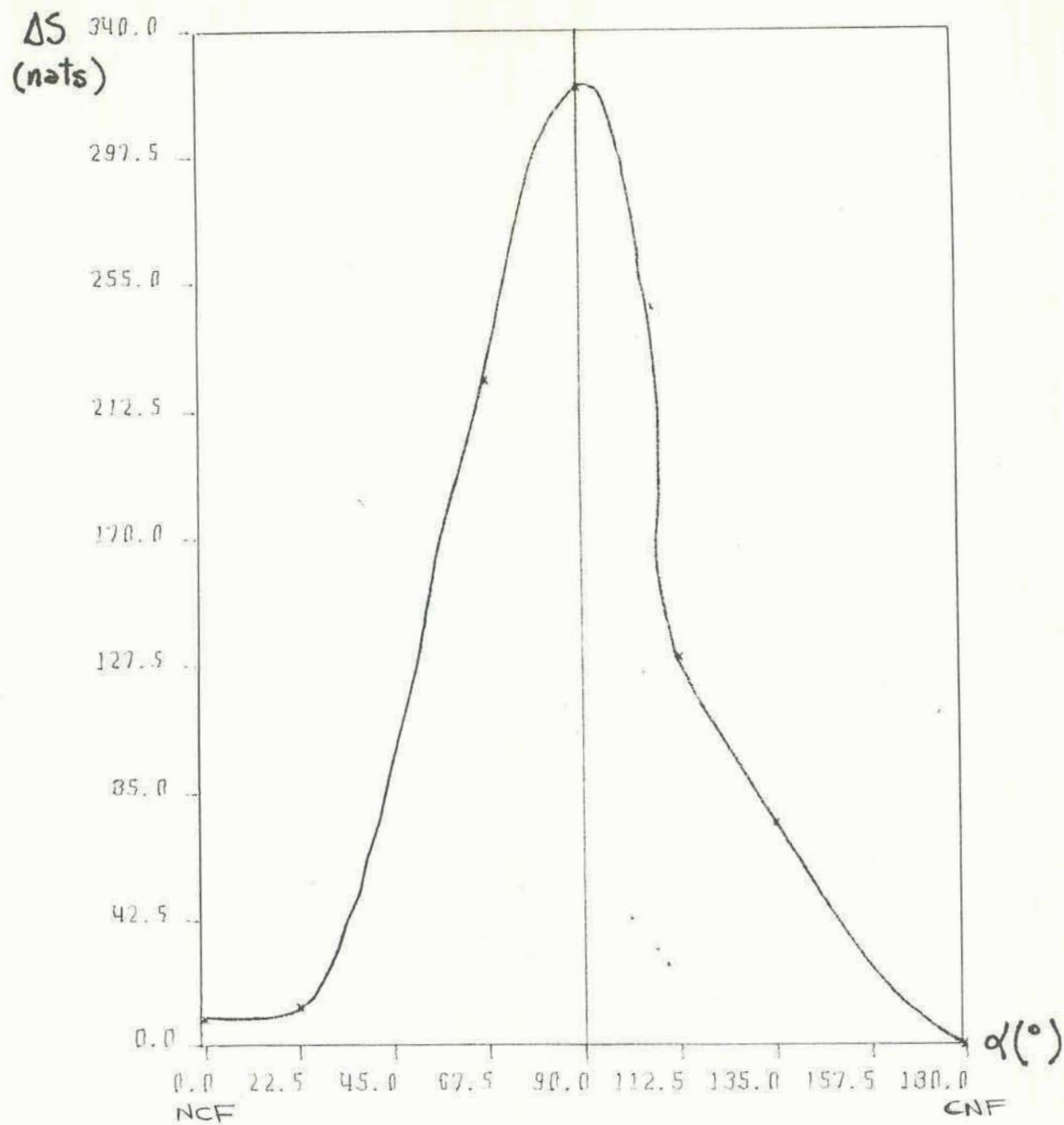


Figura XXII: Variación de entropía durante la isomerización  
 $\text{CNF} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .

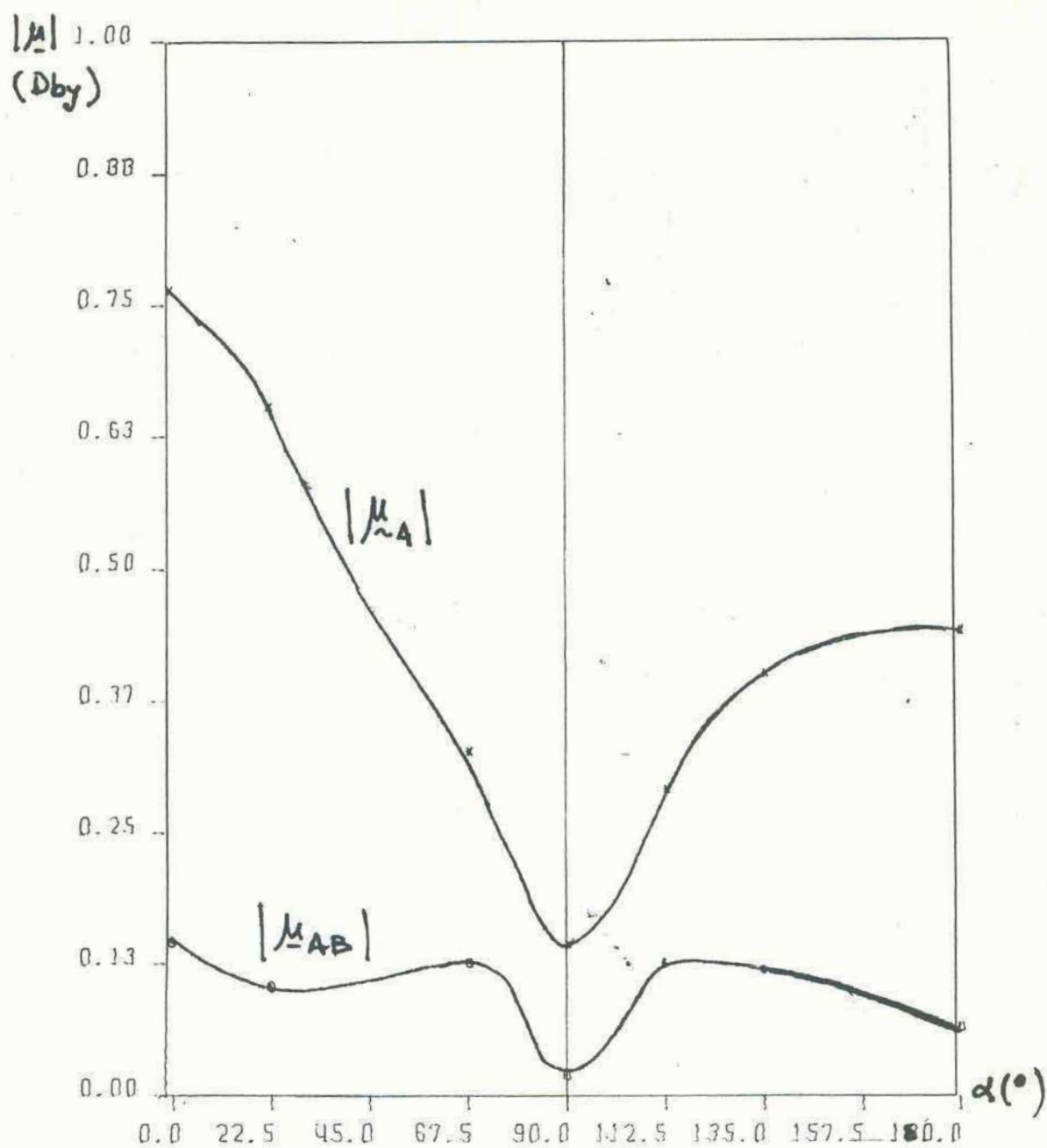


Figura XXIII: Contribuciones dipolares atómicas y de las ligaduras durante la isomerización  $\text{CNF} \rightleftharpoons \text{NCF}$ .



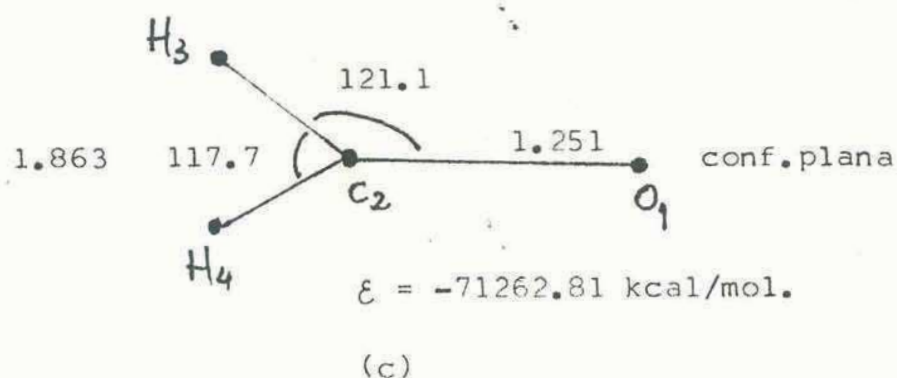
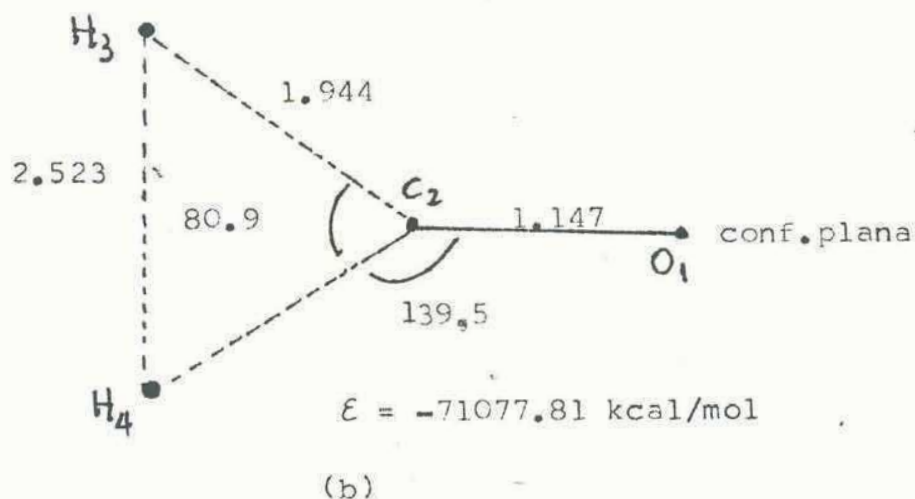
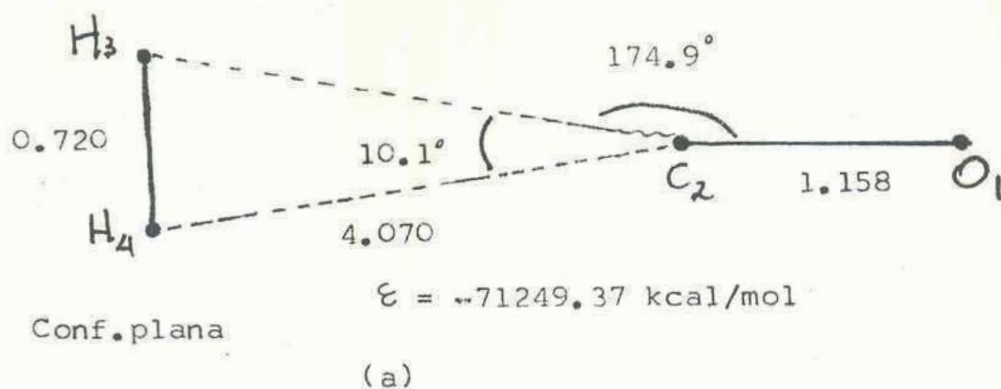


Figura XXIV: Conformaciones geométricas del reordenamiento asociado a la formación del formaldehído. (a) Conf. inicial, (b) Conf. de transición y (c) Conform. final. Las distancias se expresan en Å y los ángulos en grados.

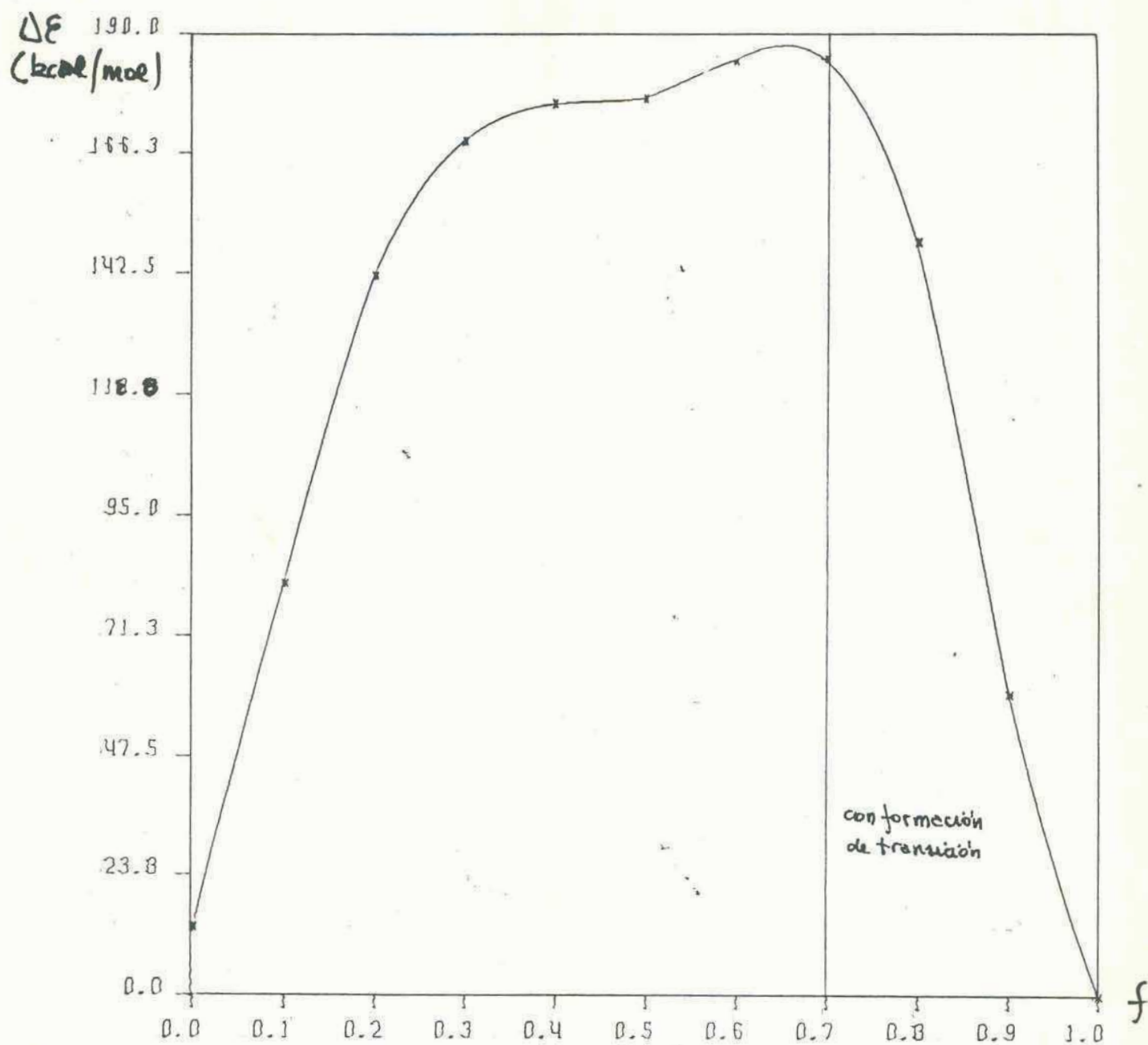


Figura XXV: Barrera de potencial asociada al reordenamiento  
 $H_2 + CO \rightleftharpoons H_2 \cdot CO$ .

#### 4.2. Evolución de la densidad electrónica.

El esquema de esta evolución se muestra en la Figura XXVI. La conformación de equilibrio presenta un super-sistema, estabilizado por interacciones del tipo van der Waals, pues según la mencionada figura, no existe ligadura entre ambas moléculas, constituyentes del super-sistema. En él, la molécula CO presenta las mismas características que en estado aislado, con una ligadura bastante más fuerte que la doble, debido a la delocalización de los pares no ligantes de ambos átomos, sobre la zona de la unión. La Figura XXVII nos ayuda a observar cómo se comportan las multiplicidades durante el reordenamiento: vemos que la multiplicidad del grupo CO parte de 2.517, crece levemente hacia el estado de transición y ya en él, se encuentra en un marcado descenso hacia 1.811, lo que evidencia un fuerte carácter radical del grupo  $\text{CH}_2$ . Las otras multiplicidades poseen un comportamiento más "esperado",  $B_{\text{CH}}$  crece desde cero hasta un valor cercano a uno cuando C y H se hallan ligados. Por el contrario  $B_{\text{HH}}$  decrece desde su valor de ligadura típico en  $\text{H}_2$ : 0.978, hasta ser casi nulo, en la molécula de formaldehído. Sólo se aprecia una oscilación de esta magnitud en la zona 0.7-0.9, es decir, luego del estado de transición, desde el valor cero hasta alcanzar 0.118 y luego volver a cero, lo que evidencia la formación de una ligadura tipo puente de hidrógeno entre ellos.

Es interesante ver ahora el comportamiento de las poblaciones inactivas de los átomos, durante la evolución. El O, posee una población inactiva de casi 6 electrones, lo cual indica que existe un par no ligante, que se delocaliza sobre la unión (ver Figuras XXVIII y XXIX), mientras que lo mismo debe ocurrirle al C para lograr una

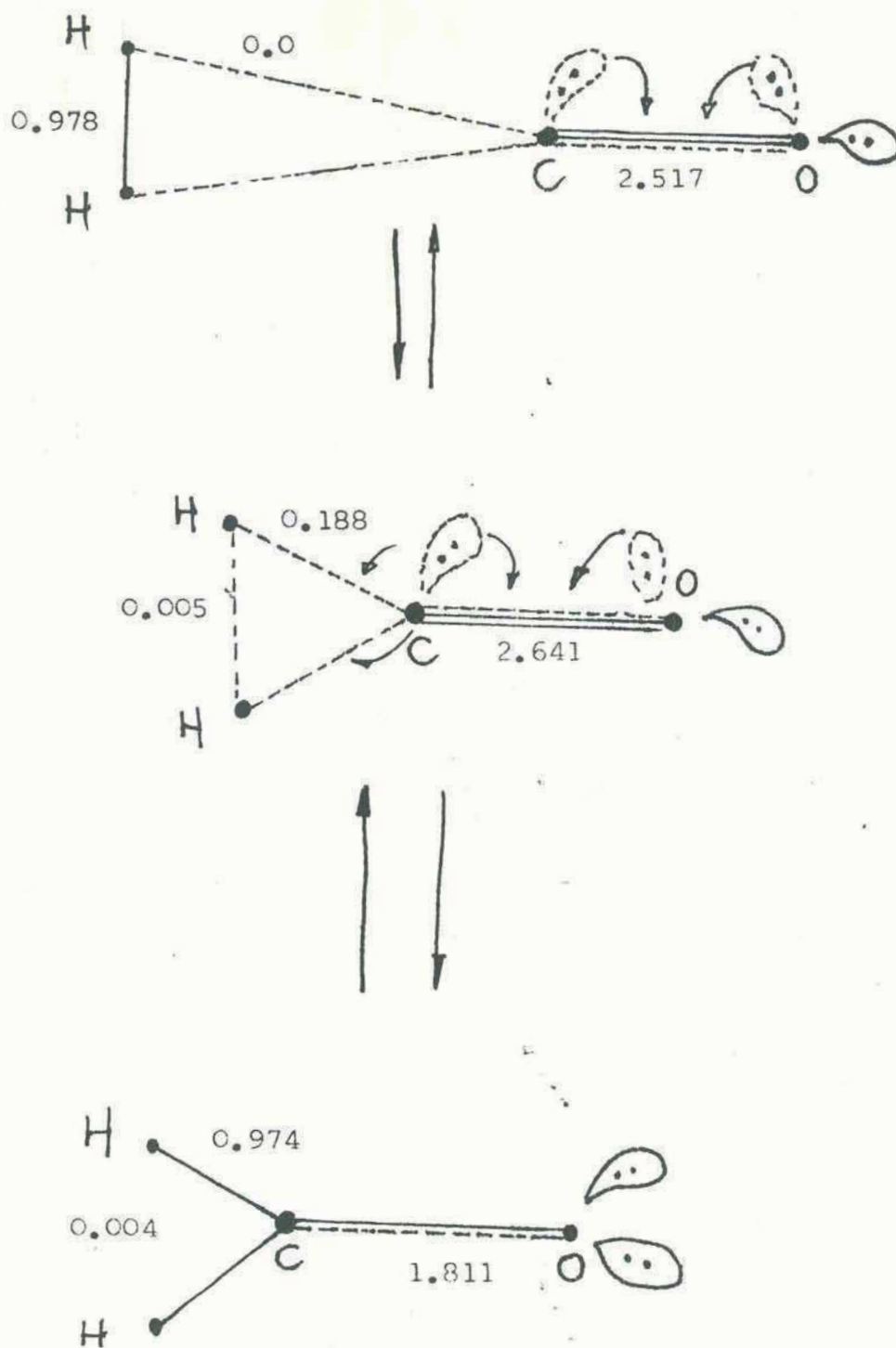


Figura XXVI: evolución de la densidad electrónica de la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}$ .  
Los números indican la multiplicidad de la ligadura.



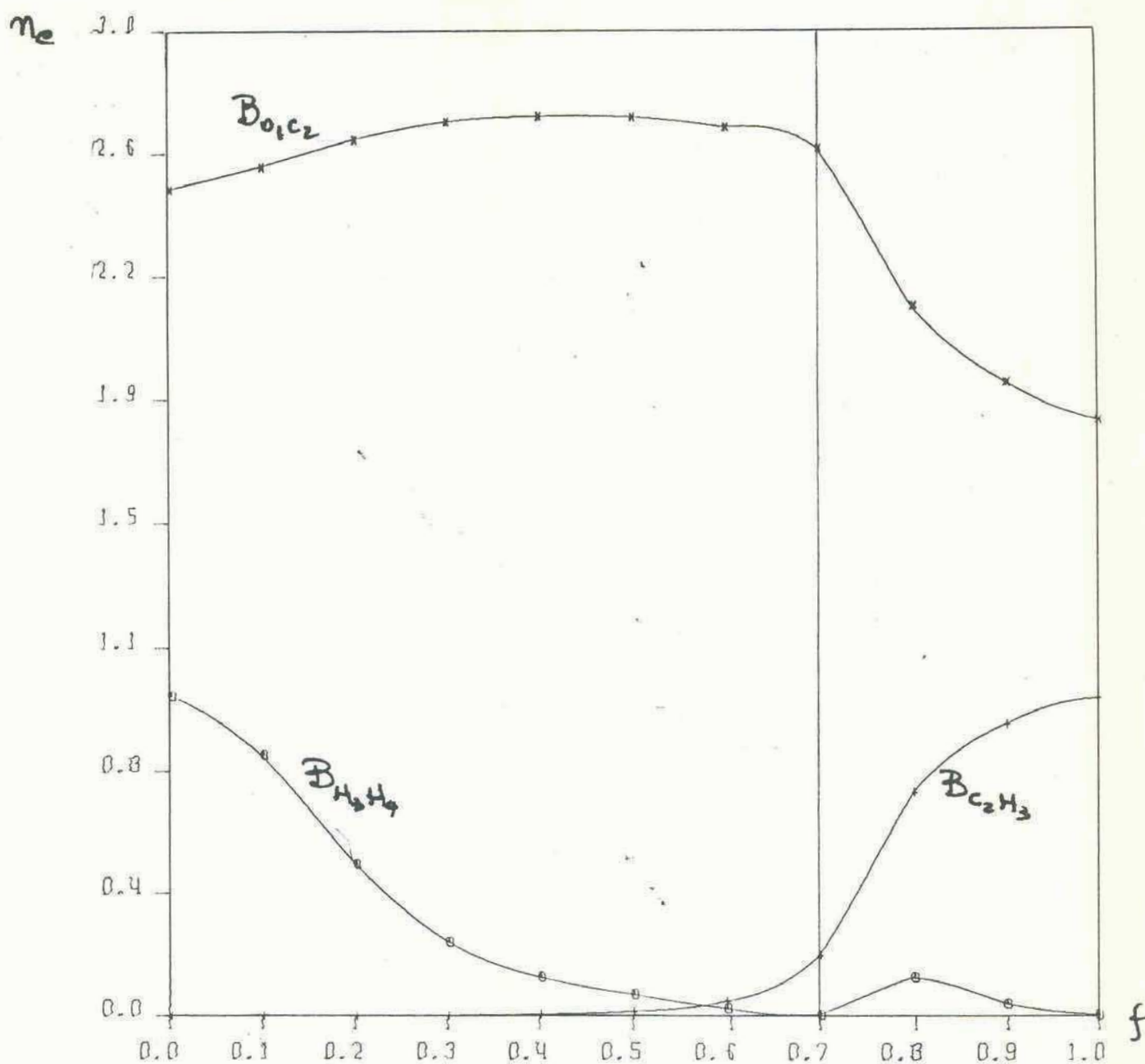


Figura XXVII: Variaciones de las multiplicidades estadísticas durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}$ .

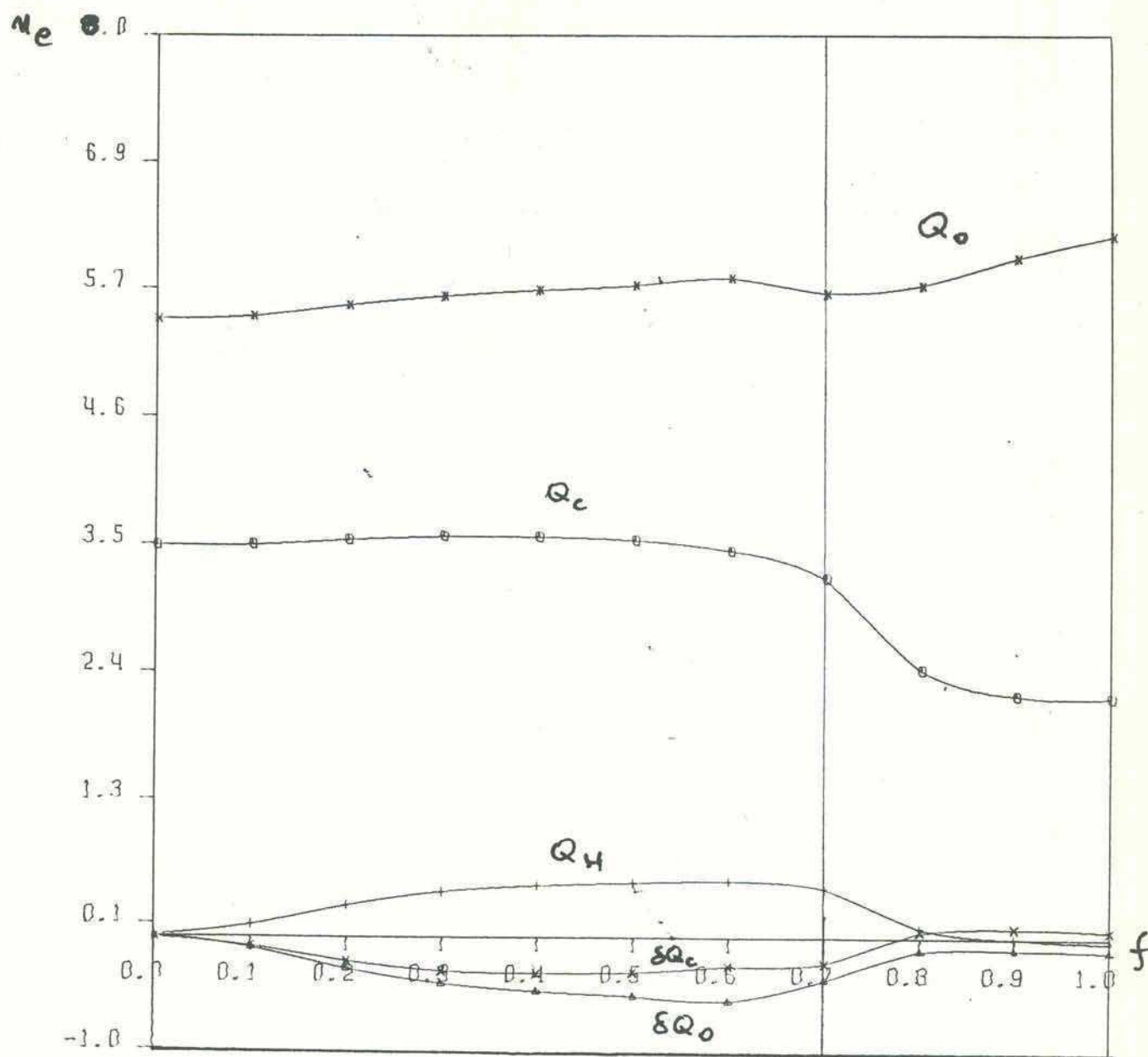


Figura XXVIII: Poblaciones inactivas y de promoción durante la evolución electrónica  $H_2 + CO \rightleftharpoons H_2 \cdot CO$ .

multiplicidad como la que hemos discutido más arriba. El H posee una población inactiva nula inicialmente.

A medida que evoluciona el sistema, el O aumenta su población inactiva, pero notablemente a partir del estado de transición, lo cual indica que en éste aún refuerza la unión con su par no ligante para luego reabsorberlo en su estructura en el estado final. El C, contrariamente al O, disminuye su población inactiva, también notablemente desde el estado de transición hasta eliminar de su estructura al par no ligante. Esto se explica claramente pues debe ceder esa población para formar las dos ligaduras CH.

El átomo de H evoluciona con tendencia a la atomicidad, es decir, aislarse durante su migración, para neutralizarse y aún estar con ligero déficit poblacional en el estado final.

Las cargas de promoción también se muestran en la Figura XXVIII y nos indican: los átomos C y O están neutros en el estado inicial, absorben carga durante la evolución, a partir del H, para separarse en su comportamiento hacia el final, quedando uno cargado positivamente, es decir, cede carga (C), y otro negativamente absorbe carga (O).

Las valencias de acuerdo a lo visto anteriormente, deben crecer en el átomo C, pues cede el par no ligante a la formación de uniones, por lo tanto aumenta su capacidad de unirse. En el oxígeno es a la inversa, pues retrotrae su par no ligante y por lo tanto disminuye su capacidad de unión (ver Figura XXIX).

Las valencias libres poseen variaciones ligeras, excepto el caso de H, que como mencionamos más arriba, aparece algo atomizado y por lo tanto sin ligadura, lo que hace crecer su valencia libre

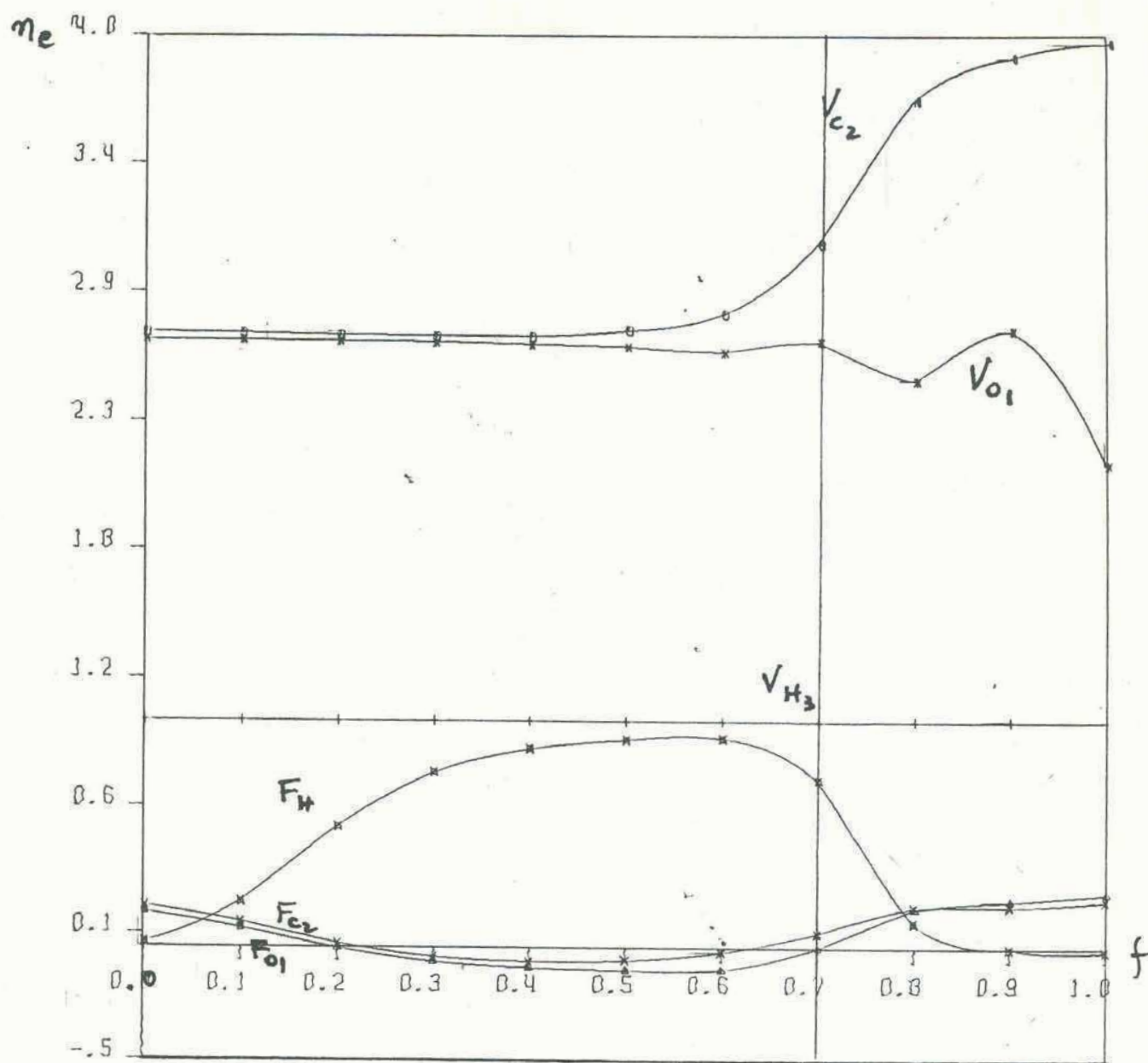


Figura XXIX: Variación de las valencias y valencias libres durante la reacción  $H_2 + CO \rightleftharpoons H_2 \cdot CO$ .



durante el transcurso de la reacción hasta un valor cercano a la unidad: 0.925 que es cercano al de su valencia (1.000) y cuya diferencia es la población activa del átomo (ver Figura XXIX).

Por último veamos los gráficos de la evolución de la entropía o información media de la distribución de carga (Figura XXX) y las contribuciones al momento dipolar (Figura XXXI).

La información media es mayor en el super-sistema  $H_2+CO$ , que en la molécula  $H_2.CO$ , lo cual indica que la distribución está más desordenada inicialmente.

Las contribuciones dipolares crecen respecto a los valores iniciales, indicando una asimetría mayor o asimetrización de la distribución. No obstante, las geometrías inicial, intermedia de transición y final, poseen la misma simetría, pero hay que recordar que se forman nuevas ligaduras. Es por ello que (ver Figura XXXI) las contribuciones de las mismas son las que diferencian los valores del momento dipolar. Sin embargo el módulo del momento dipolar decrece notablemente, desde 0.488 a 0.023 Debye. Esto implica la concordancia con el resultado de la información media.

## 5. Reacción bimolecular $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ .

### 5.1. Detalles del cálculo y conformaciones geométricas.

Las conformaciones inicial y final son super-sistemas. La función de onda de los mismos incluye 81 configuraciones electrónicas spin-adaptadas.

La Figura XXXII nos muestra las conformaciones geométricas optimizadas de los dos estados terminales y el único de transición como también las energías asociadas.

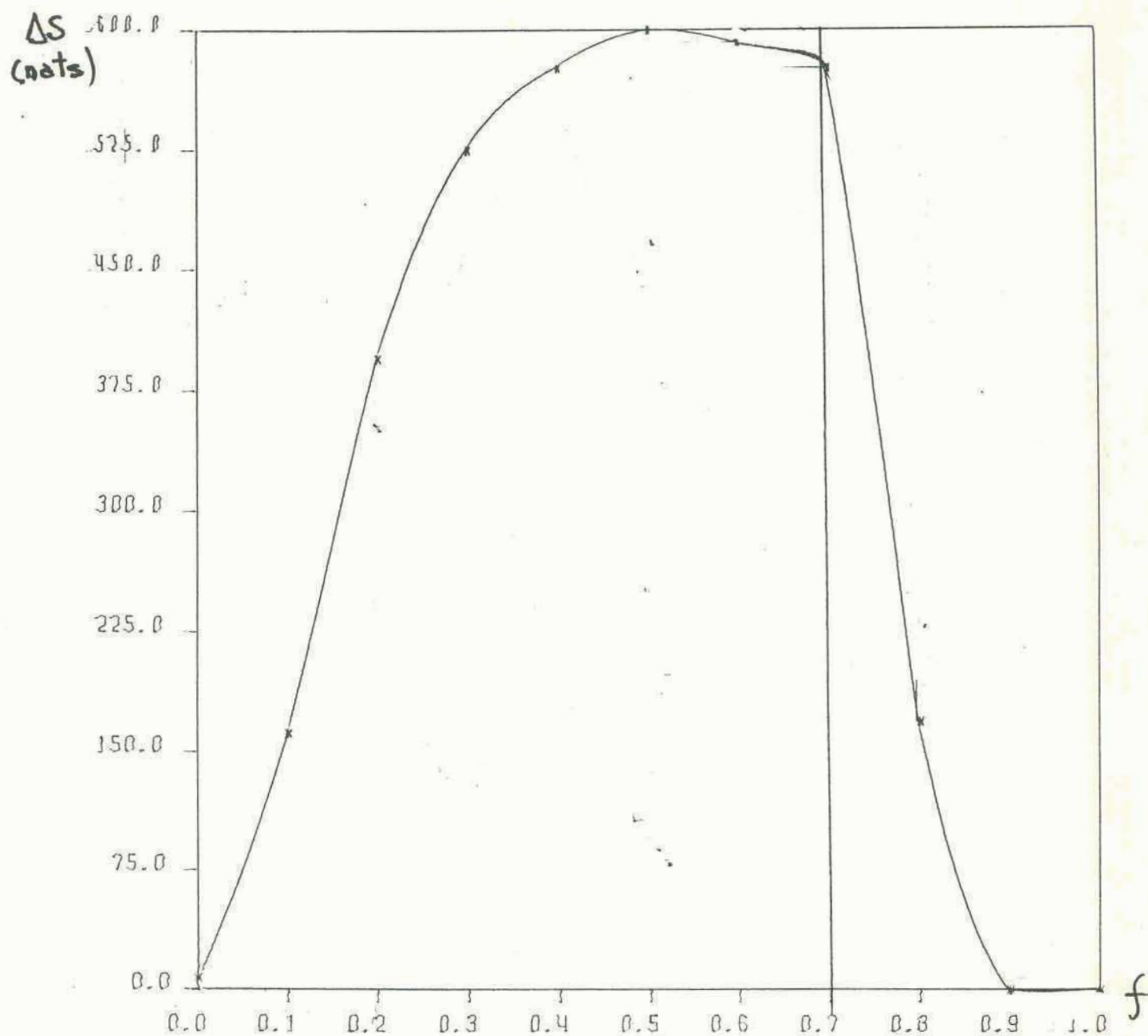


Figura XXX: Variación de la entropía o información media de la  
reacción  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 \cdot \text{CO}$ .

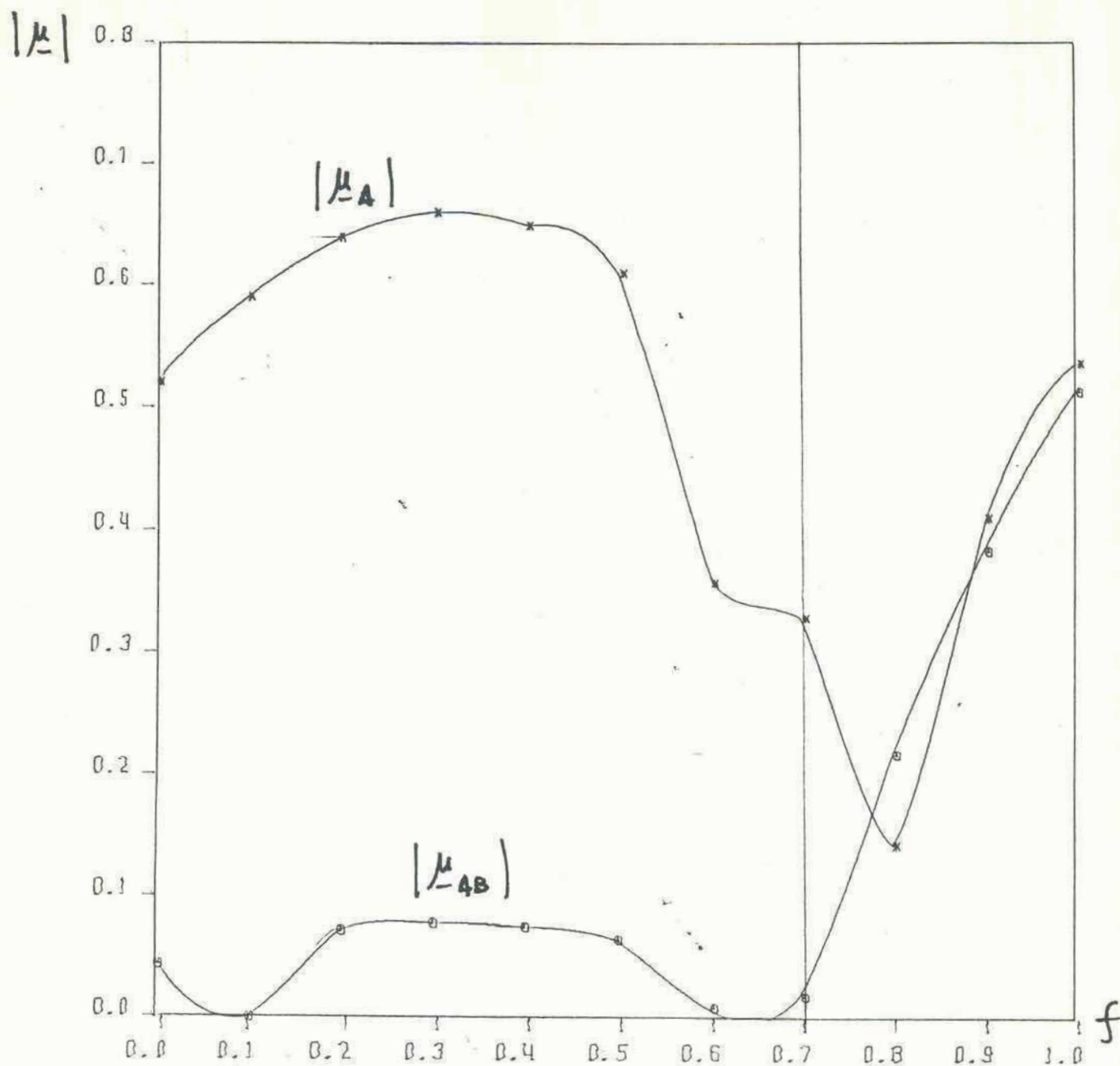
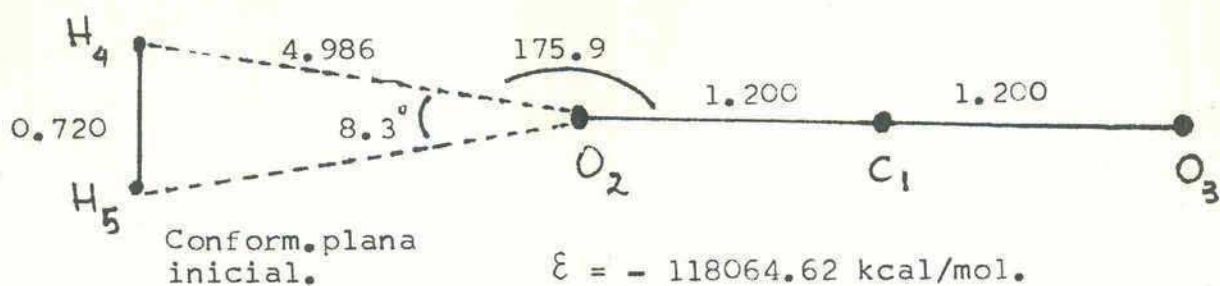
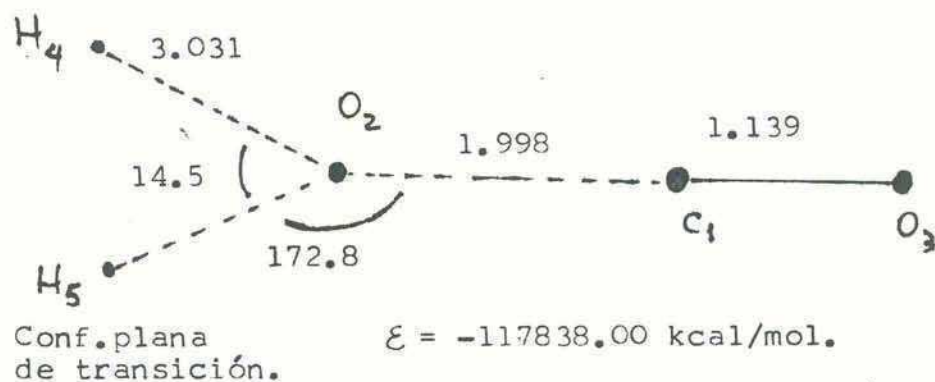


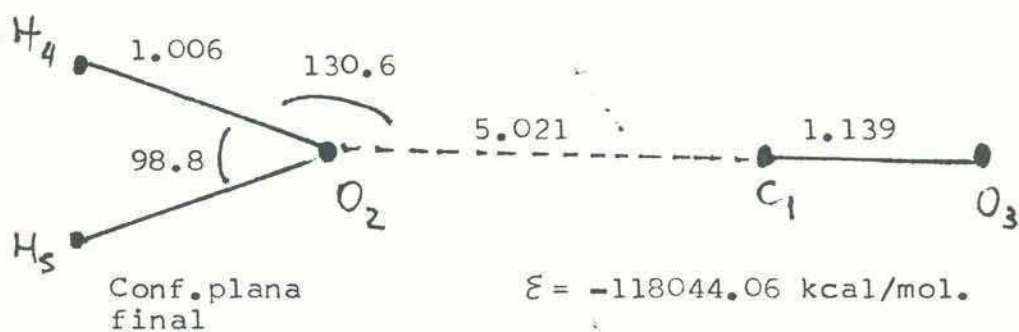
Figura XXXI: Contribuciones al momento dipolar atómicas y de las ligaduras (en módulos), durante el reordenamiento  $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}$ .



(a)



(b)



(c)

Figura XXXII: Conformaciones geométricas optimizadas en la reacción  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ . Las distancias están en Å y los ángulos en grados.



La función de onda posee una característica original en este reordenamiento. Al acercarse al estado de transición, la misma es expresable variacionalmente, por medio de una sola configuración electrónica, de capa abierta; esto se debe a que el átomo O al migrar, adquiere un carácter atómico muy marcado, como lo veremos en el análisis de la evolución de la densidad electrónica. Dicha configuración es una función determinantal de excitación simple, donde un electrón de la nube  $\Psi$  del  $\text{CO}_2$  se promueve a un orbital vacante, no localizado entre C y ambos átomos O.

La barrera de potencial asociada a este proceso se muestra en la Figura XXXIII. El valor máximo se ubica en  $f \approx 0.7$  y su valor es 226.62 kcal/mol. La conformación correspondiente al super-sistema  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  es más estable que el  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  por 23.56 kcal/mol.

## 5.2. Evolución de la densidad electrónica:

Veamos en forma global el reordenamiento electrónico que se efectúa en esta reacción como lo muestra la Figura XXXIV.

En primera instancia inspeccionemos la variación de la entropía interna o información media (Figura XXXV). En ella se observa que el super-sistema  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  es más "desordenado" que el  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ , pero la característica más importante se observa en su valor máximo. A partir de  $f = 0.5$  hasta 0.7, la curva es una recta horizontal, este hecho se corresponde con la información media constante para la función de onda unideterminantal, que describe el mencionado intervalo del reordenamiento (cf. Capítulo VI). De esta manera, se justifica esa forma atípica o "no esperada" de la curva. En relación con esto

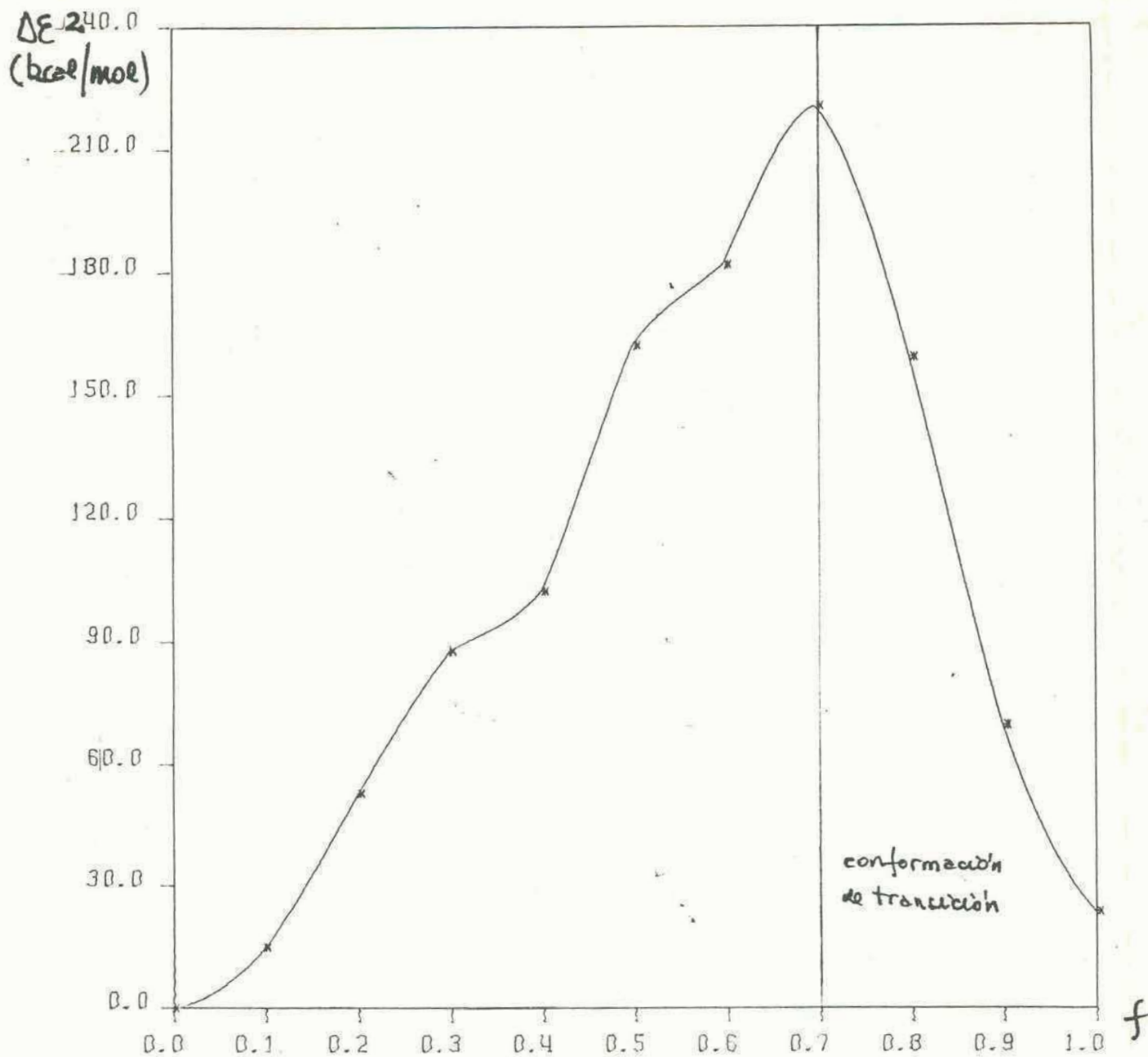


Figura XXXIII: Barrera de potencial asociada al reordenamiento



y como lo hemos venido haciendo en este capítulo, veremos en la Figura XXXVI las contribuciones dipolares de las uniones y de los átomos. En ella observamos la mayor asimetría en el estado final, lo cual nuevamente concuerda con la conclusión del cálculo entrópico.

Según el esquema de la evolución de la densidad electrónica (Fig. XXXIV), el estado inicial se halla estabilizado por interacción de tipo dipolar, ya que no hay ligadura entre las moléculas, pero sí se observa una pequeña polarización en el grado de ligadura  $C_1O_3$  que es distinto al  $C_1O_2$ .

Durante el transcurso del reordenamiento la multiplicidad estadística entre C y  $O_3$  crece hasta un valor máximo, es decir, la ligadura se refuerza, para luego decrecer ligeramente hasta el valor típico de la molécula CO (2.505), que es intermedia entre una ligadura doble y una triple. Esto se debe a la delocalización del par no ligante del C y del O sobre la zona de la unión. La Figura XXXVII muestra lo discutido y las demás multiplicidades. De ella se puede observar el decremento de la ligadura  $CO_2$  cuando el átomo O comienza a migrar, siendo ésta ya nula en el estado de transición. Además puede observarse a la vez la formación de la ligadura  $O_2H$  para dar lugar a la molécula  $H_2O$  y el decremento del HH por la ruptura de la misma.

Complementando la información sobre el reordenamiento, analicemos las Figuras XXXVIII que nos muestran las valencias de los átomos H y sus correspondientes valencias libres y la Figura XXXIX que nos permite observar las poblaciones inactivas y las cargas atómicas.



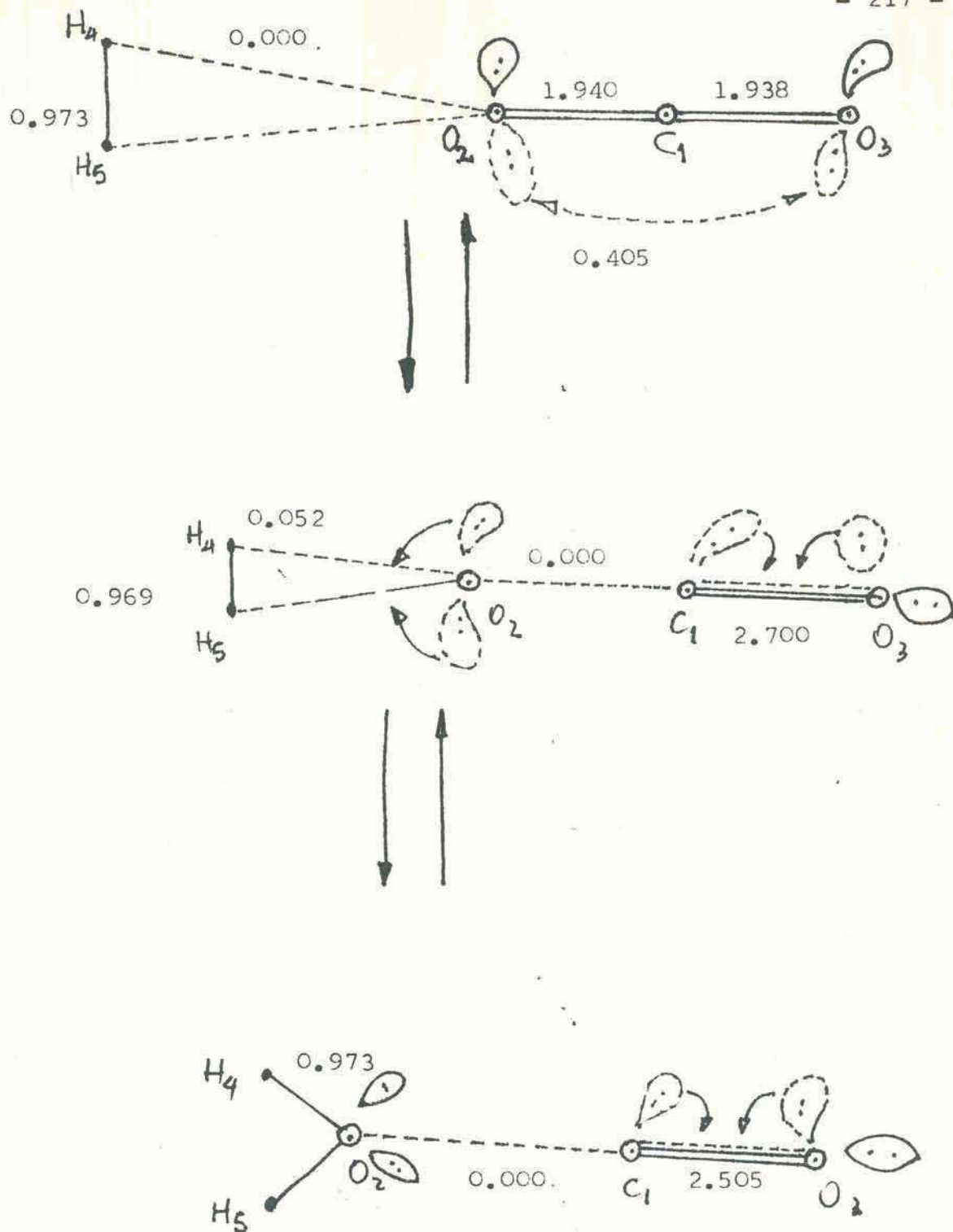


Figura XXXIV: Esquema de la evolución de la distribución electrónica en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ . Los números indican multiplicidades de las uniones. Las flechas indican la ligadura reforzada por los pares no ligantes.



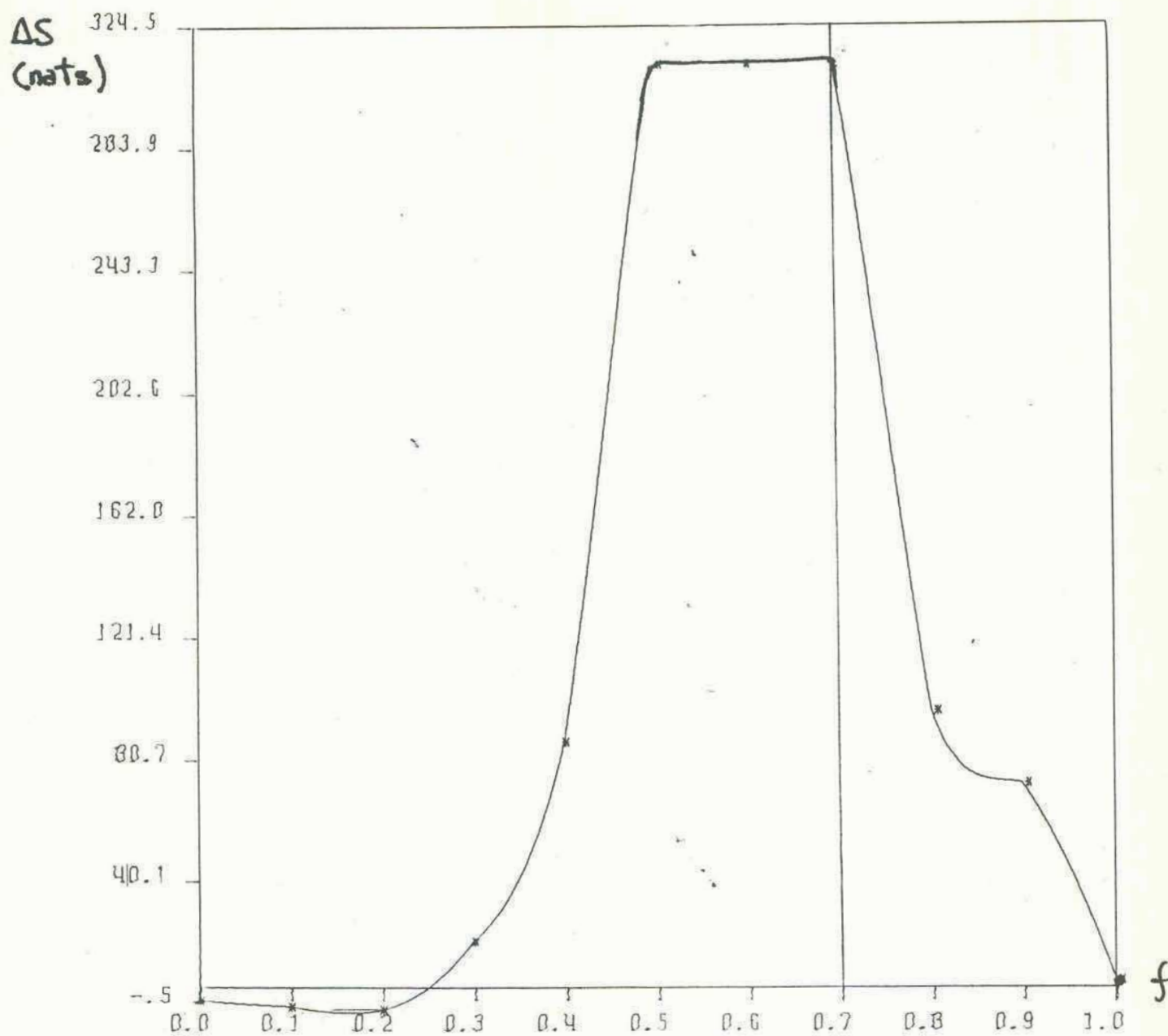


Figura XXXV: Variación de la información media durante la reacción  
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

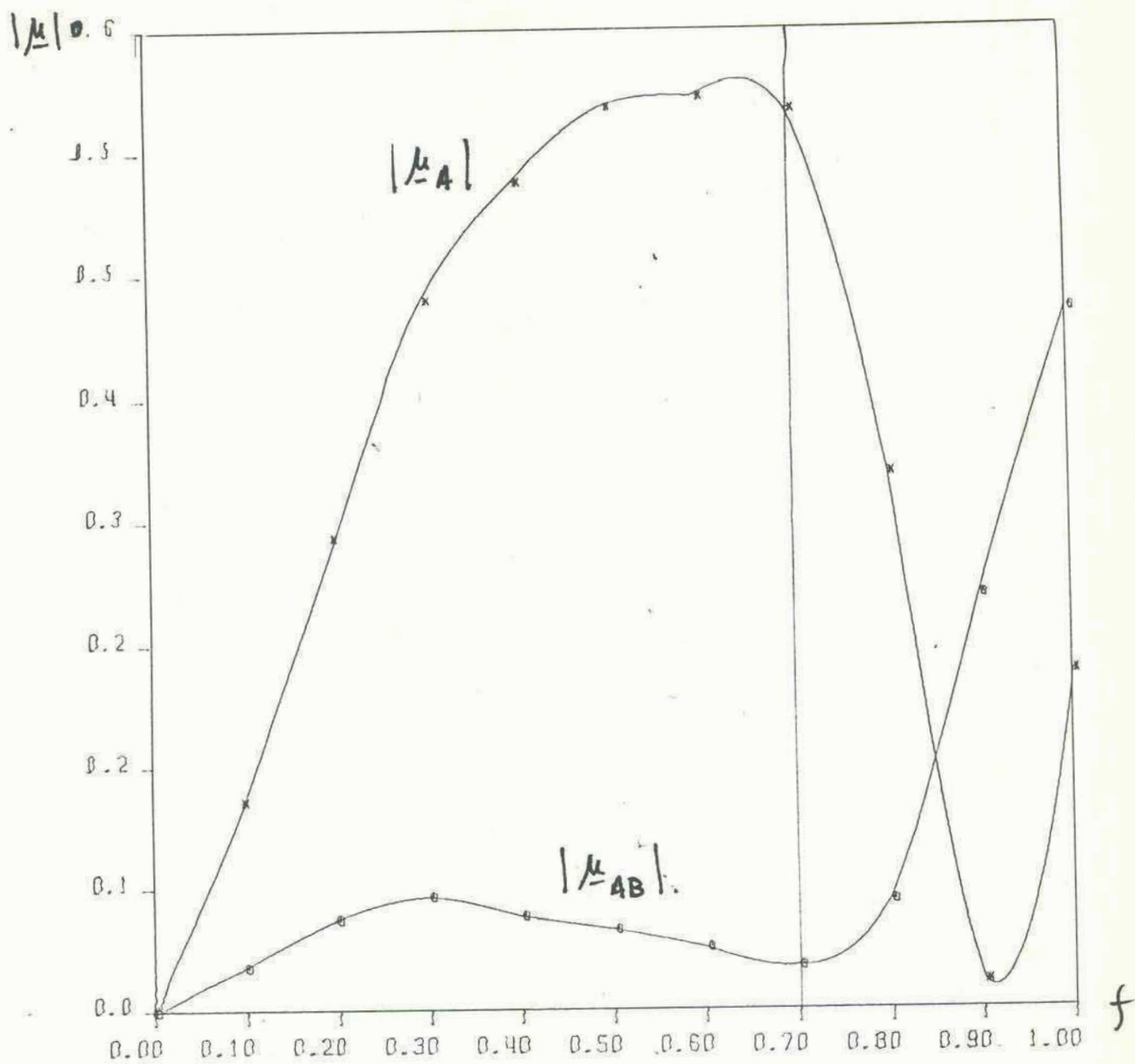


Figura XXXVI: Contribuciones dipolares atómicas y de ligadura durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

La valencia del átomo C decrece hasta un valor intermedio entre 2.0 y 3.0 pues el par no ligante se delocaliza como hemos visto sobre la ligadura. El caso del  $O_2$  es más complejo pues aparece una oscilación en su valencia que parte de un valor aproximado a 2.5 cuando está formada la molécula  $CO_2$  y termina en un valor 2.0 en la molécula  $H_2O$ . En el intermedio posee dos mínimos bien pronunciados que se corresponden, el primero de ellos, a la situación de átomo cuasi-libre, es decir, sin ligaduras con los otros átomos. A partir de allí, crece notablemente hasta estabilizarse, y esta situación se corresponde con el comienzo de la formación de la ligadura OH tipo puente de hidrógeno (ver Figura XXXVII), es aquí en su evolución hacia el estado final donde aparece el segundo mínimo que se corresponde con la situación en que el átomo O, forma una ligadura tipo "one electron bond" ( $B_{OH} \approx 0.5$ ) con ambos átomos H, luego la valencia del O decrece.

En la misma figura observamos las valencias libres. El caso del O es el más interesante. Dado que este átomo, como hemos visto, se halla sin ligaduras cerca del estado de transición, su valencia libre crece hasta un valor cercano al de su valencia, como se ve en la figura. Esto se debe a que toda la capacidad de ligarse (la valencia) está libre o disponible (valencia libre) y esto indica la atomización en la reacción del O.

La Figura XXXIX nos muestra la otra información atómica, poblaciones inactivas y cargas atómicas. El O que migra posee poblaciones inactivas del orden de 6 electrones, tanto en el estado inicial como en el final, esto es típico de átomos O ligados. Sin embargo en la migración, al aislarse, posee casi sus ocho electrones, esto

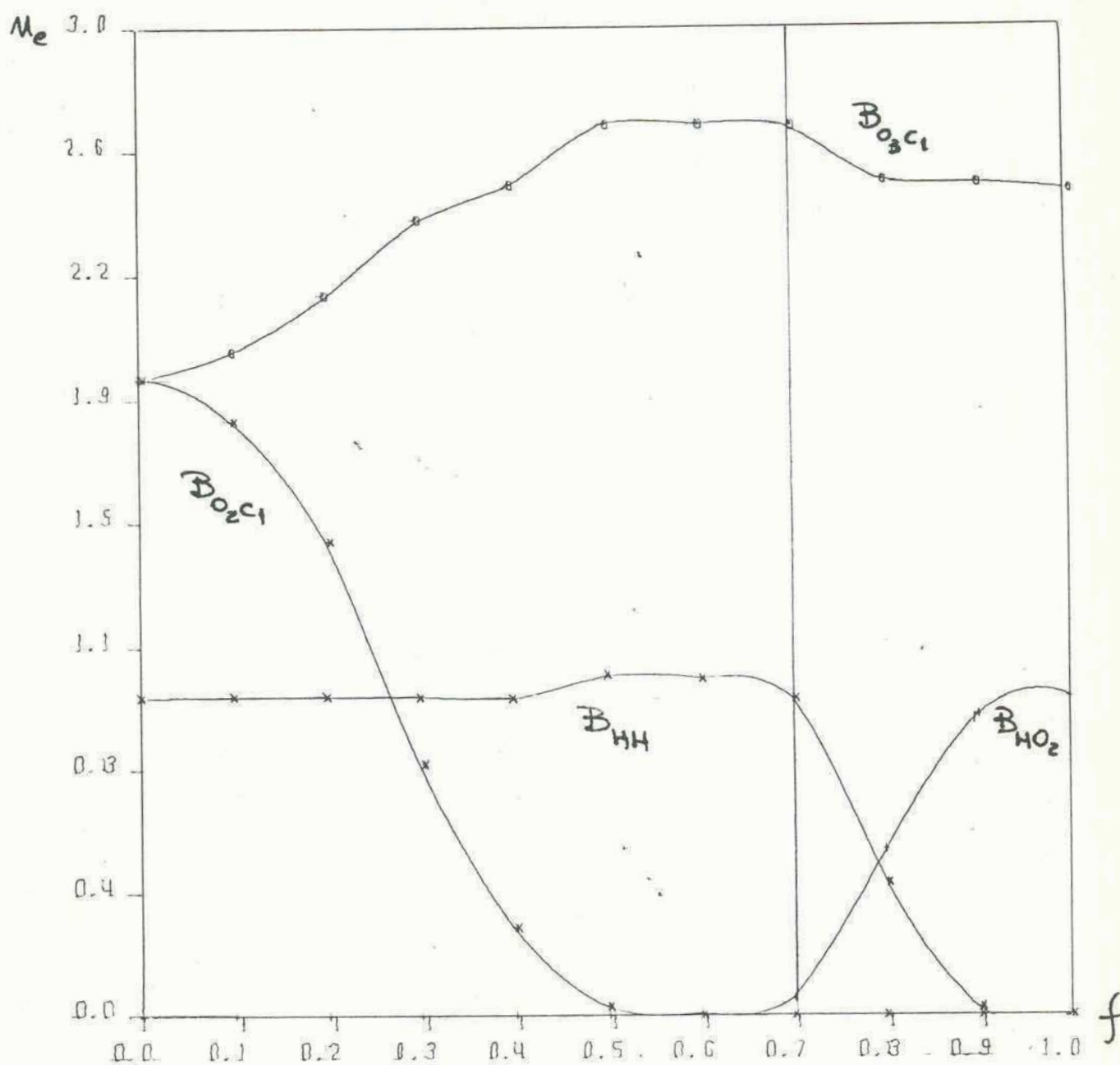


Figura XXXVII: Variación de las multiplicidades de las ligaduras en el reordenamiento  $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ .



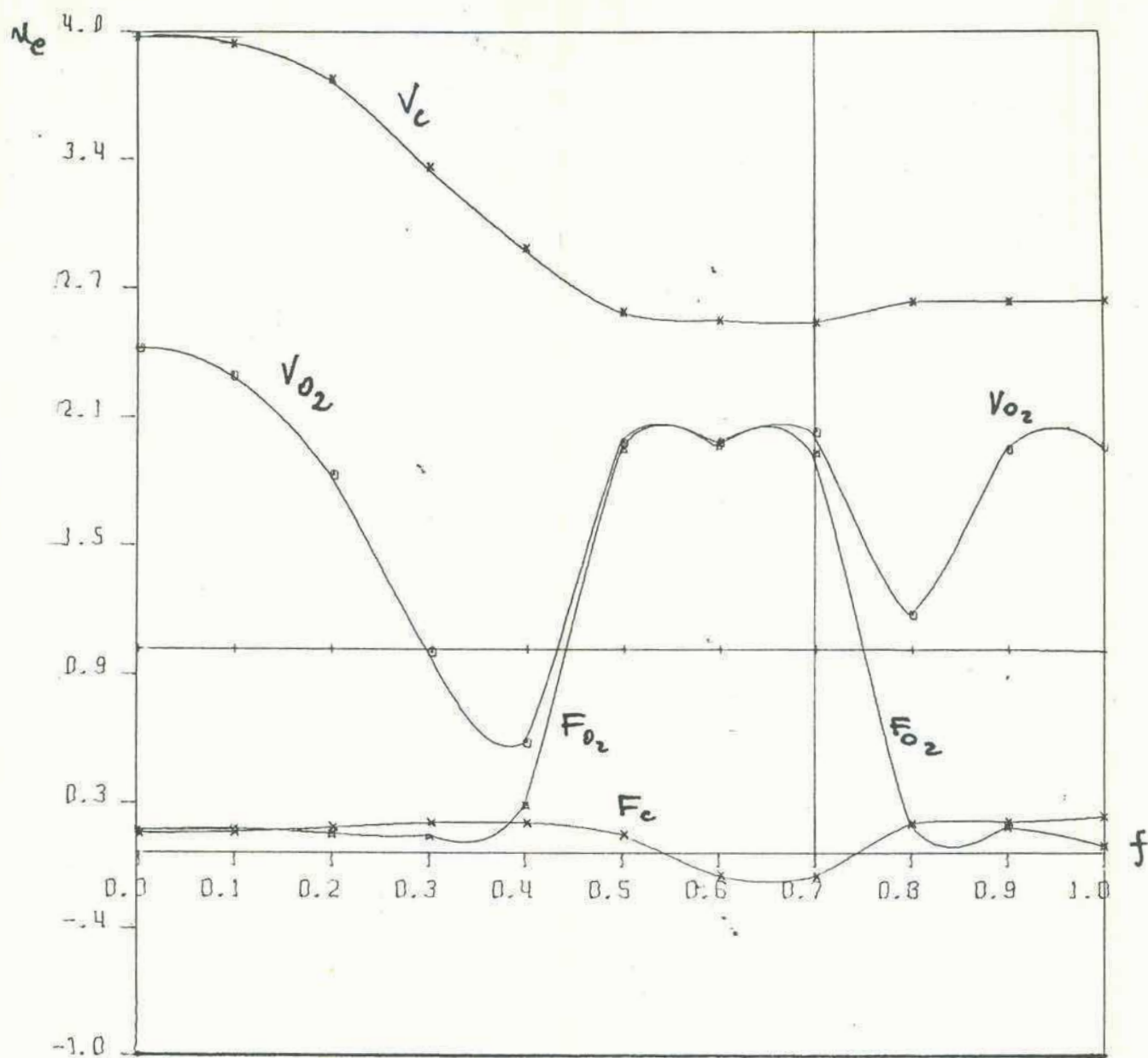


Figura XXXVIII: Variación de las valencias y valencias libres en la reacción  $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ .

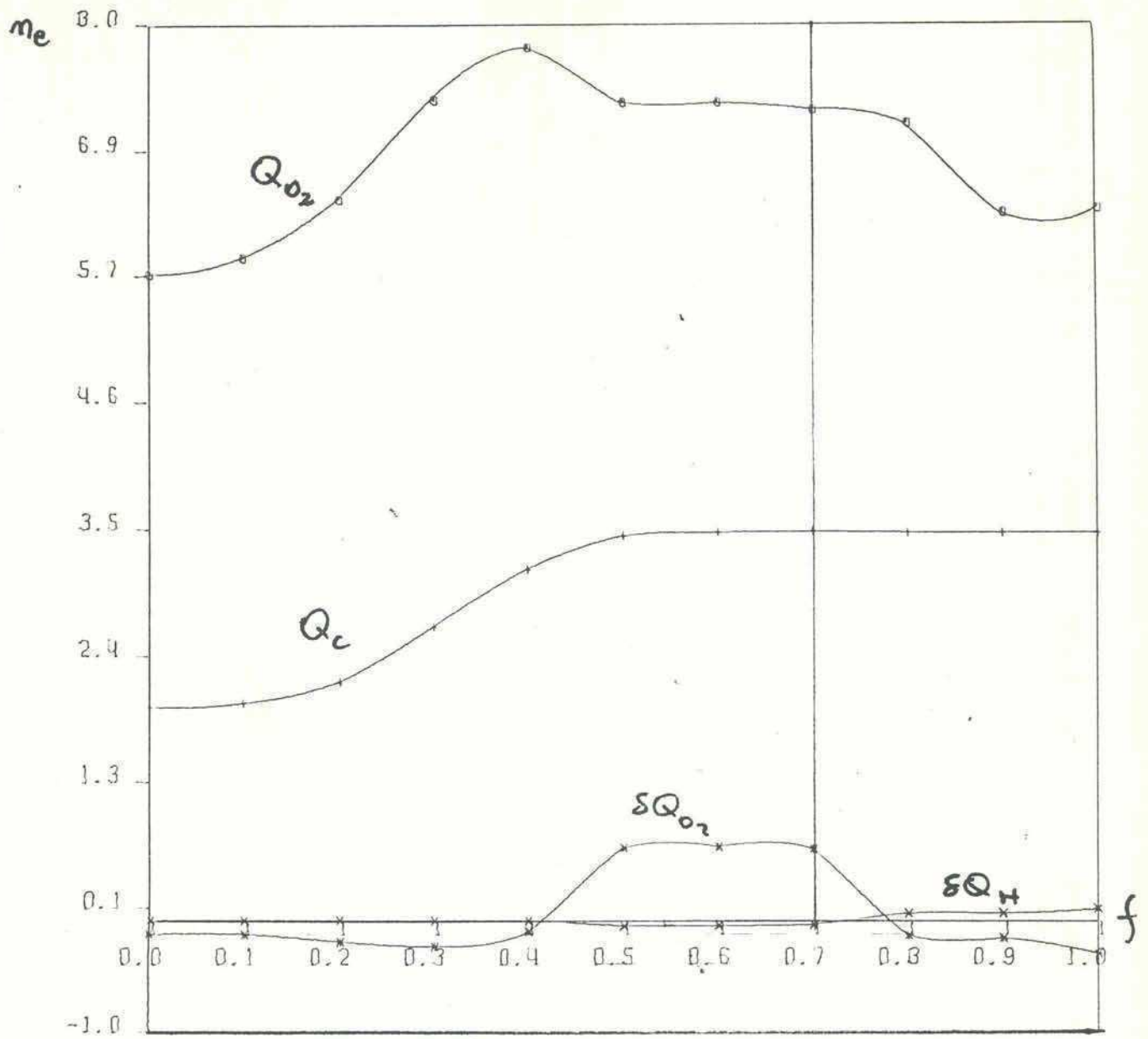
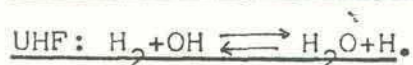


Figura XXXIX: Cargas atómicas y poblaciones inactivas en la reacción  $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ .

es, nuevamente encontramos la situación de átomo cuasi-libre. Su carga es siempre negativa excepto en una etapa intermedia, donde muestra la tendencia a ser donador.

El átomo de carbono en su estado inicial sólo posee dos electrones de población inactiva pues no posee pares no ligantes, a medida que se produce la evolución de la reacción, ésta crece suavemente hasta llegar a un valor cercano 3.0, lo que indica un par no ligante delocalizado.

#### 6. Reacción bimolecular con número impar de electrones: tratamiento



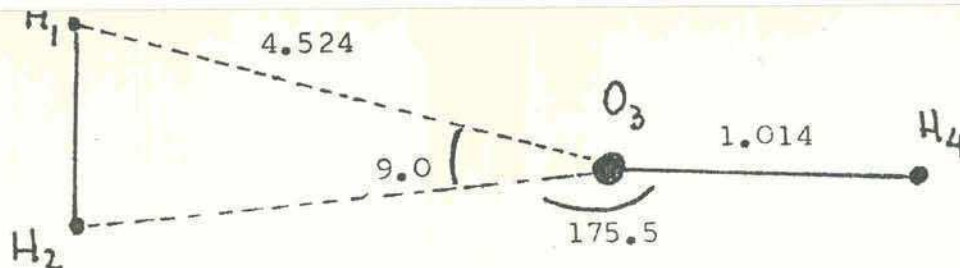
##### 6.1. Detalles de cálculo y conformaciones geométricas.

La función de onda para este proceso se representa mediante una función unideterminantal de orbitales moleculares irrestrictos: distintos orbitales para distinta función de spin (ver Cap.II).

La Figura XL nos muestra las conformaciones geométricas optimizadas de las conformaciones inicial, de transición y final.

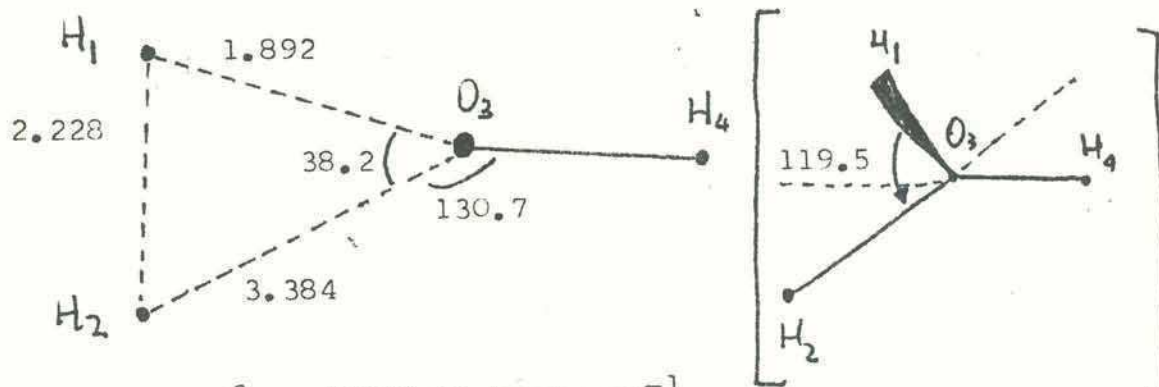
El proceso como se observa de la figura, representa el reordenamiento. Esto se puede resumir diciendo que la ligadura HH se comienza a romper y mientras uno de esos átomos migra hacia el campo ligante del O, el otro migra hacia una posición en que encuentre la estabilidad del super-sistema. En la parte (b) de dicha figura se muestra el estado de transición que no conforma una geometría nuclear plana.

La Figura XLI esquematiza la barrera de potencial asociada



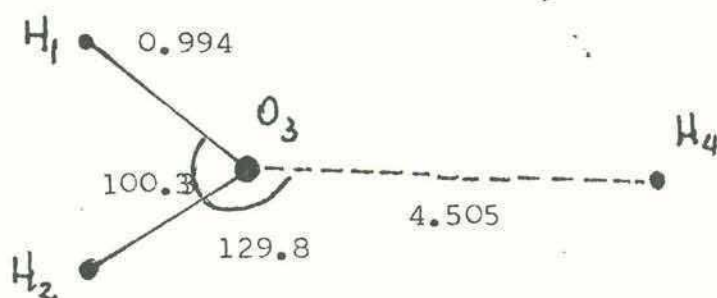
$\mathcal{E} = -47827.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ .  
(conf. plana).

(a)



$\mathcal{E} = -47679.55 \text{ kcal mol}^{-1}$   
(conf. no plana)

(b)



$\mathcal{E} = -47785.12 \text{ kcal mol}^{-1}$   
(conf. plana)

(c)

Figura XL: Conformaciones geométricas en la reacción  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .  
Las distancias están en Å y los ángulos en grados.



a este reordenamiento. Su forma merece un especial análisis. El primer tramo se corresponde a la ruptura de la ligadura HH en el campo OH, y es ahí donde presenta un máximo (148.01 kcal/mol), luego la migración del H hacia el O hace "fácil" el camino, pero antes de iniciar su descenso hacia la estructura estable final, aparece un "pequeño" máximo que por su valor, no representa una barrera ( $\sim 2$  kcal/mol) debido al reacomodamiento final del  $H_1$  al OH y la migración definitiva del  $H_2$  hacia la conformación final. Luego la barrera de potencial para este proceso la representa el primer máximo. La conformación  $OH+H_2$  es más estable que la  $H_2O+H$  por 42.44 kcal/mol.

## 6.2 Evolución de la distribución electrónica.

De acuerdo al proceso discutido en la sección anterior, veamos la evolución de la distribución electrónica durante el mismo. La Figura XLII nos indica el esquema de la misma.

La Figura XLIII muestra la evolución de las multiplicidades estadísticas de las ligaduras. El comportamiento es similar en ambas, la ligadura HH se mantiene prácticamente constante hasta el estado de transición y luego se rompe en forma repentina, para decaer bruscamente hacia cero. Simultáneamente se comienza a ligar uno de los átomos H al OH, también en forma brusca, para conformar la molécula  $H_2O$ .

Las valencias atómicas y sus correspondientes valencias libres se muestran a lo largo del reordenamiento en la Figura XLIV.

Las valencias del átomo O, como las de los  $H_1$  y  $H_3$  se mantienen casi inalteradas durante el mismo, como era de esperar. Las valencias libres presentan comportamientos interesantes. En el caso

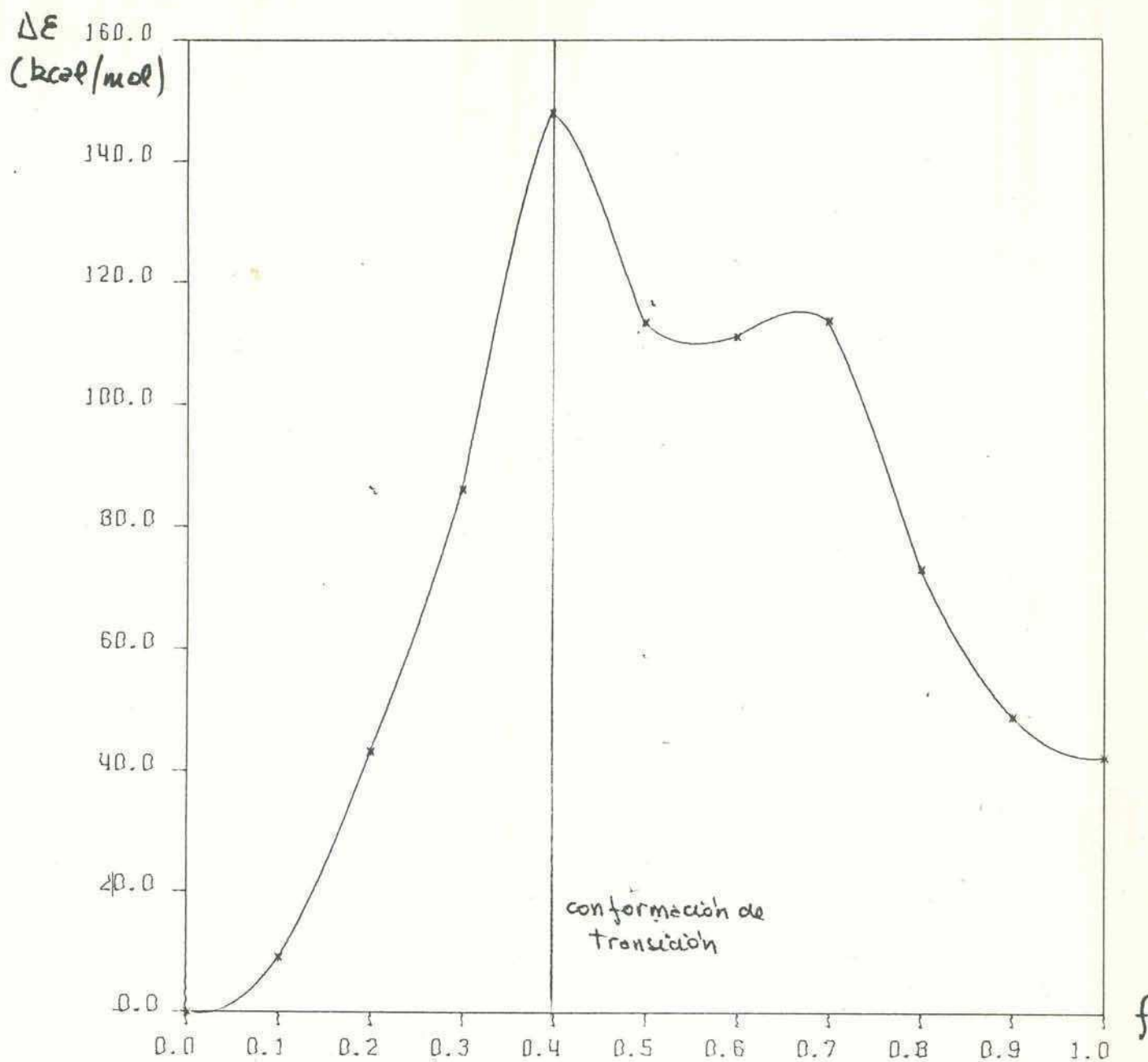


Figura XLI: Barrera de potencial asociada al reordenamiento  
 $\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

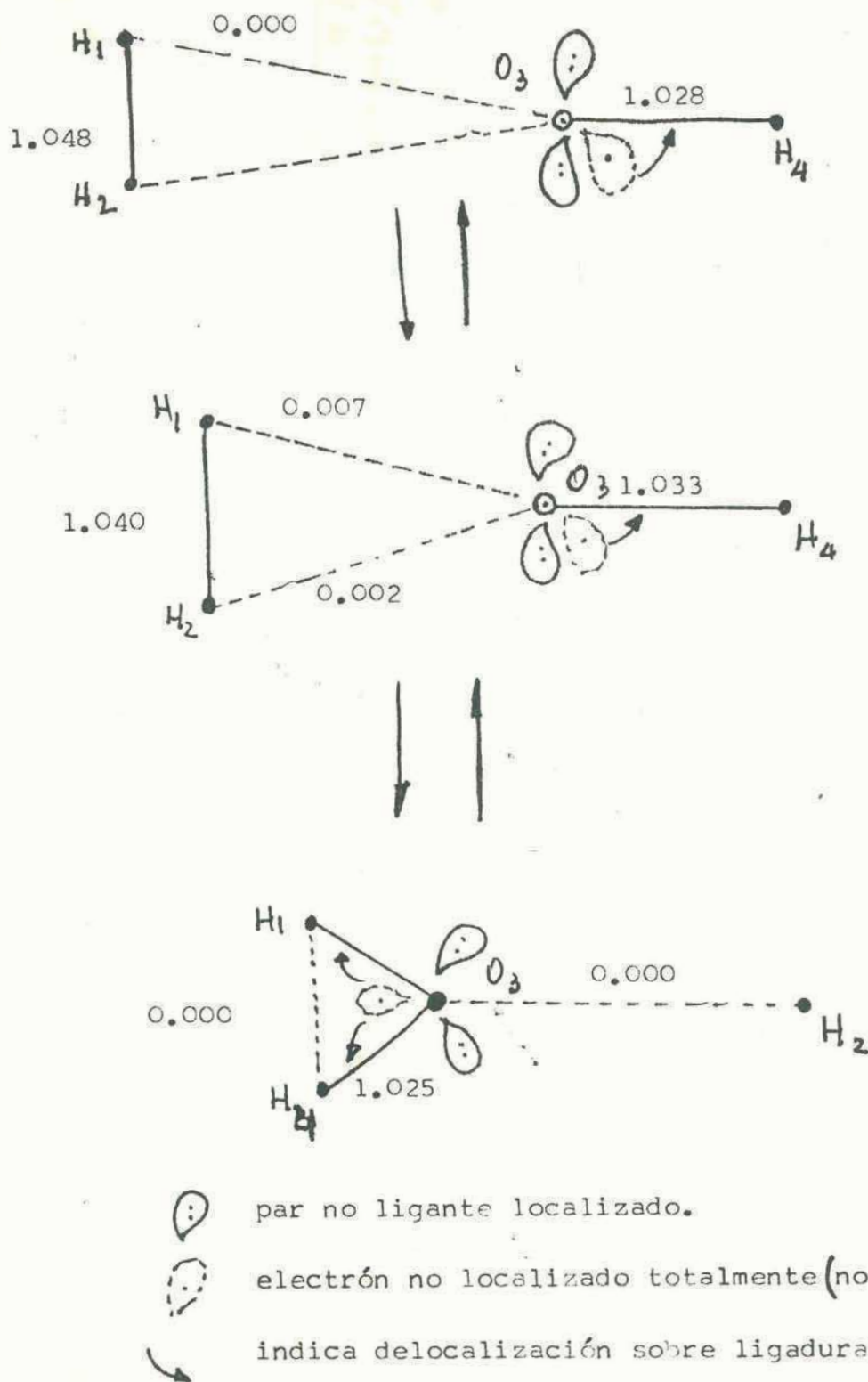


Figura XLII: Esquema de las distribuciones electrónicas en los estados inicial, de transición y final. Los números indican las multiplicidades de las ligaduras.

del  $H_2$  crece bruscamente desde un ligero valor de sobresaturación (negativo) hasta un valor igual al de su valencia. Es decir, el  $H_2$  queda con toda su capacidad de ligarse "vacía". El átomo O posee una valencia libre cercana a la unidad en su estado inicial (OH) y aproximadamente la conserva hasta el estado de transición, donde, a partir de allí, decrece apreciablemente hasta hacerse ligeramente negativa en  $H_2O$ , pues allí saturó su capacidad de unión con la nueva ligadura OH.

La valencia libre del átomo  $H_1$  posee un comportamiento distinto a la de los demás y amplía las características de esta reacción. En el estado inicial y hasta la transición, se mantiene ligeramente negativa por su ligadura con el otro átomo H. Luego en su migración hacia el grupo OH presenta un carácter marcadamente atómico (sin ligaduras) y presenta un valor máximo, para luego decrecer durante su proceso de asociación al mencionado grupo OH, y finalmente conservar un ligero valor negativo, como en el estado inicial.

La Figura XLV nos muestra las poblaciones inactivas y las cargas atómicas. La población inactiva del  $O_2$  presenta inicialmente un valor cercano a 7.0 pues posee además de sus dos pares no ligantes, un electrón no ligante que refuerza ligeramente la ligadura OH (ver Figura XLII). Durante el proceso, muestra un pico que se debe a que el electrón solitario no se delocaliza, para finalizar en una población superior a 6.0, que se condice con el hecho de la existencia del electrón solitario, que se reordena para delocalizarse sobre las uniones OH en la molécula  $H_2O$ . (ver Figura XLII). La población inactiva del  $H_2$  vemos que es nula inicialmente y crece apreciablemente hacia el estado final.



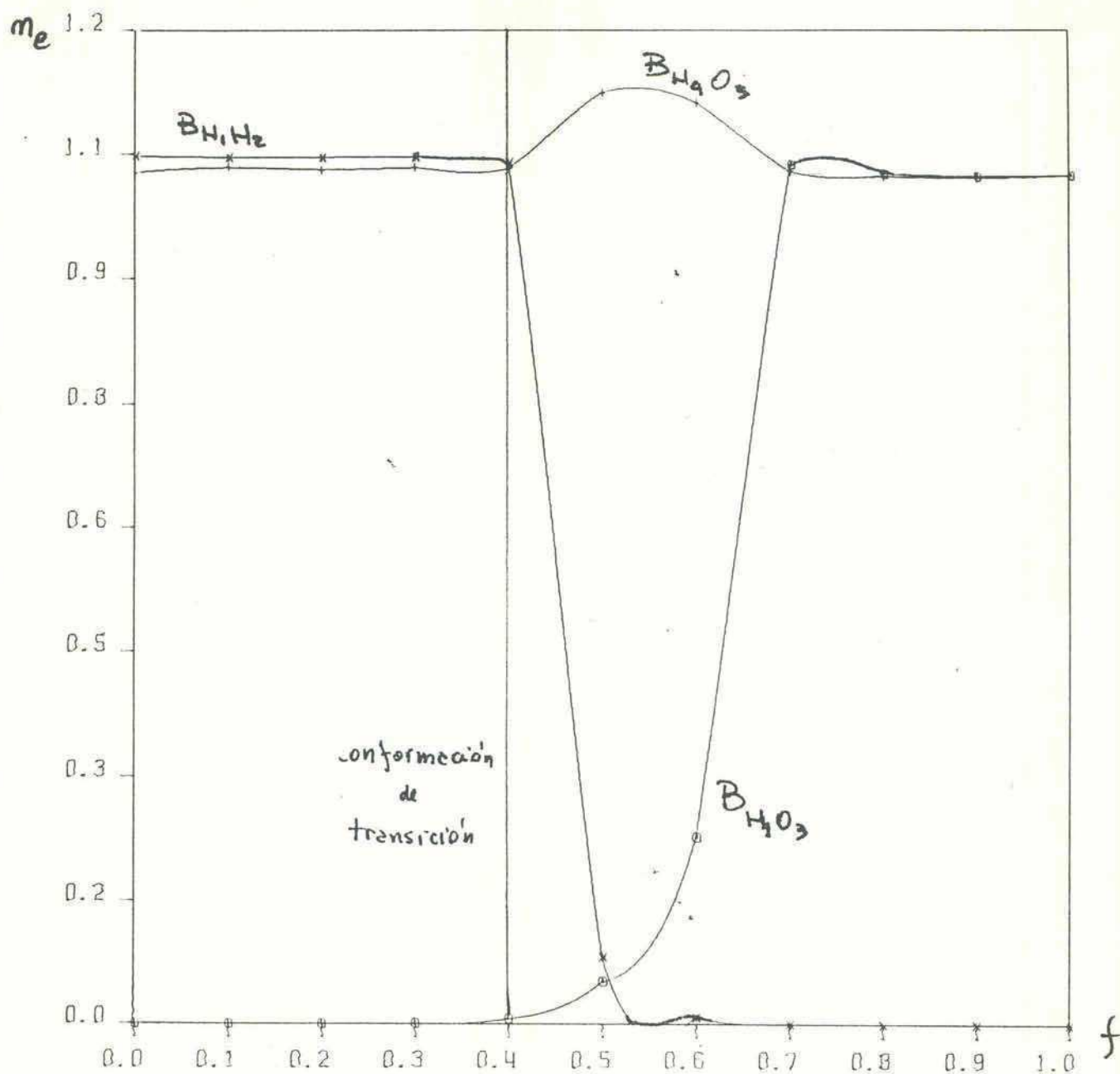


Figura XLIII: Variación de las multiplicidades estadísticas durante la reacción  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

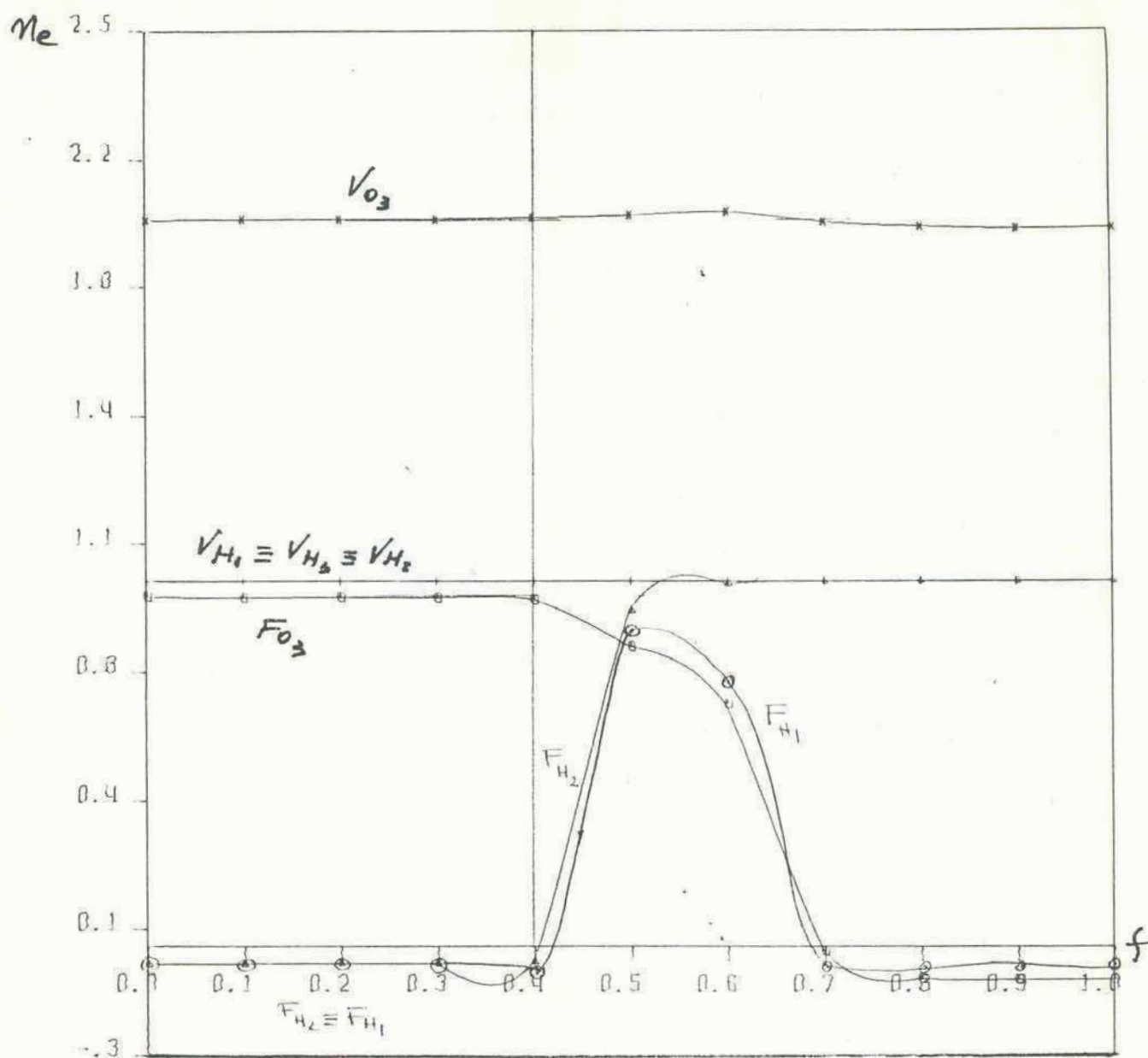


Figura XLIV: Valencias y valencias libres durante el reordenamiento  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

Las cargas atómicas poseen los comportamientos esperados. El átomo O está en estado neutro inicialmente (OH) y absorbe carga hacia el estado final ( $H_2O$ ), mientras que el  $H_2$  está cargado negativamente al principio, para ceder carga ligeramente en el estado final.

Por último observamos la variación de las contribuciones al momento dipolar en la Figura XLVI. Inicialmente el momento dipolar total  $|\mu_{HO+H_2}|$  posee un valor de 0.208 Debye, mientras en el estado final es de 0.276 Dby. Esto indica un ligero crecimiento con lo que la conformación final, que es menos estable, posee una distribución de carga más asimétrica que la inicial. El gráfico nos indica una contribución constante durante el inicio del reordenamiento hacia más allá del estado de transición, para crecer en forma apreciable hacia el estado final, tanto la contribución atómica  $|\mu_A|$  como la asociada a las ligaduras.

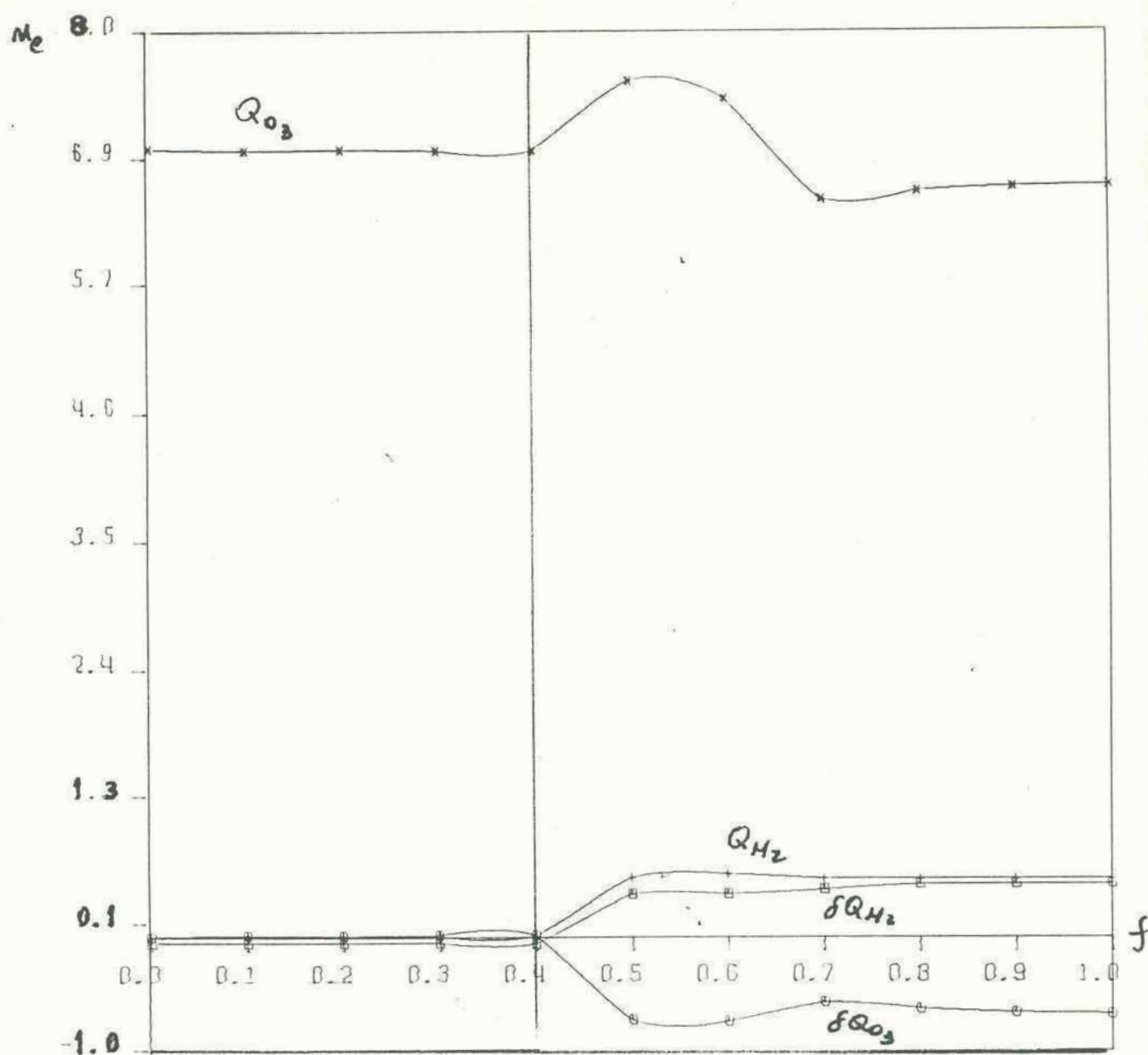


Figura XLV: Poblaciones inactivas y cargas atómicas durante la reacción  $H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$ .



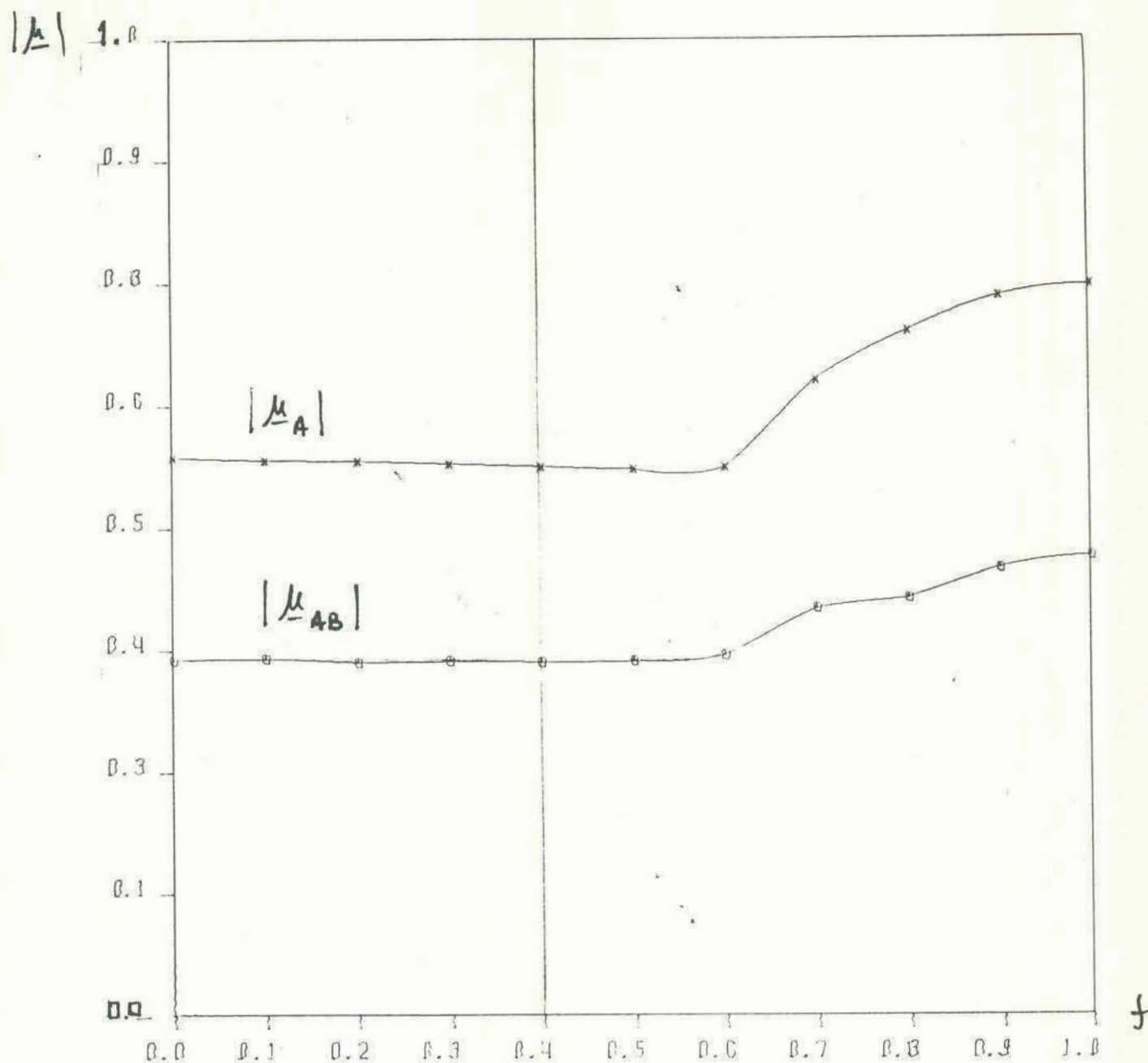


Figura XLVI: Contribuciones dipolares atómicas y de las ligaduras durante la reacción  $\text{HO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ .

CAPITULO XII

## CAPITULO XII: CONCLUSIONES.

### XII.1. Conclusiones generales de la teoría.

En este apartado consideramos las conclusiones que es posible extraer de la teoría desarrollada en el presente trabajo, en forma general, es decir, sin particularizarnos en ningún sistema específico. Ellas son:

1. La definición del análisis poblacional electrónico para sistemas moleculares es absolutamente general dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer (B-Q) y presenta todas las características para ser extendida a cualquier desarrollo formal post B.O. (Cap.VII), pues sólo necesita de la información sobre la distribución electrónica, es decir, cualquiera sea el nivel de aproximación de la función de onda. De esto dan cuenta las aplicaciones realizadas en los Capítulos VIII, IX y X.

2. La información necesaria para el desarrollo mencionado en 1. está contenida en el operador estadístico (o densidad), reducido, de orden  $q$  ( $q \leq N$ ):  $\hat{\rho}_q$ , lo cual lo hace la herramienta idónea para este tipo de estudio.

3. Las formas de extraer información de dicho operador, se refieren al análisis de las magnitudes físicas construidas a partir de él: densidad de orden  $q$ , densidad "pesada" de orden  $q$ , o valor medio, u otra que sea definida de acuerdo a las condiciones que este análisis debe cumplir y por lo tanto es posible definir tantos análisis poblacionales como formas se construyan, pero sólo algunos poseen carácter físico claro.

4. Esta teoría pone dentro del marco formal y riguroso, desde el punto de vista físico, como el de su expresión matemática, la teoría de la valencia química, y por lo tanto sirve de nexo entre la teoría cuántica y los conceptos de la química clásica.
5. La formidable intuición química que generó la teoría de la valencia y la ligadura, está contenida en el análisis poblacional estadístico de 1er. orden (SPA),  $q = 1$ , (Capítulos VIII, IX y X). Luego la ligadura química posee una naturaleza estadística-cuántica, sobre el "ensemble" definido por los orbitales moleculares o naturales, o sea los estados posibles para la partícula en un sistema molecular. Esto quiere decir que los intentos del análisis lineal de Mulliken, que mostraron la naturaleza cuántica de la ligadura como proveniente de densidades de interferencia  $(\phi_\mu \phi_\nu^*)$  de átomos distintos, es necesario "pesarlos" en términos de la misma distribución  $\hat{\mathcal{P}}_1$ , por lo cual la naturaleza es cuántica y estadística.
6. El análisis poblacional estadístico de 1er. orden se ajusta maravillosamente bien a todos los resultados experimentales conocidos sobre moléculas y reproducen los conceptos clásicos en forma sorprendente. Más aún, permite ir más allá de ellos, en los casos en que éstos fallan por falta de información experimental accesible, por ejemplo: en las conformaciones intermedias de una reacción química o cualquier forma de reordenamiento nuclear: rotaciones, isomerizaciones, etc.
7. Dado que el orden de reducción del operador estadístico es arbitrario, la teoría de la valencia es extensible para  $q \geq 1$ . De hecho, hemos particularizado esto al caso  $q = 2$  (Capítulo X). Esto dio lugar al análisis de la distribución de "parones" y su origen a partir de



la interpenetración de densidades: "Teoría de la valencia extendida o cuasi-valencia".

8. En análisis poblacional estadístico de 2do. orden, es una herramienta utilísima en el estudio de interacciones de largo alcance, pues permite establecer la relación existente entre átomos no ligados clásicamente, es decir a 1er. orden, a través de la interpenetración y encadenamiento de densidades (Capítulo X).

9. El análisis poblacional estadístico logra la buscada unificación del concepto de ligadura química [50]. Las denominadas uniones covalentes, iónica, de coordinación, puente de hidrógeno "one electron bond", etc. son sólo distintas distribuciones electrónicas, pero fundamentalmente, de la misma naturaleza. Esto lo prueban acabadamente las definiciones de primer orden, ya que la teoría es absolutamente general, y sólo depende de la calidad de la función de onda, resumida en el operador densidad:  $\hat{D}_1$ .

## XII.2. Conclusiones sobre las aplicaciones:

1. Este formalismo no sólo es una apreciable herramienta teórica, sino que es útil en el estudio de los mecanismos microscópicos de los reordenamientos moleculares (Cap.XI). Esto indica el carácter no sólo cualitativo sino fundamentalmente cuantitativo, de la teoría.
2. Los resultados con moléculas aisladas, son comparables con los conocidos en forma clásica: multiplicidades de las uniones, cargas atómicas, estructuras internas de los átomos en la molécula, etc. y los asociados a reordenamientos nos muestran claramente cómo se forman y rompen ligaduras y su carácter (iónico, covalente, etc.).

3. La definición de la falta de información media o entropía interna molecular asociada a la distribución de q-ones, nos provee información sobre la "asimetrización" en la población de los orbitales naturales y sobre el orden de los sistemas. Esto es interesante en los reordenamientos moleculares, ya que la máxima entropía en general ocurre en cercanías del estado de transición.

4. Parece haber una interesante correlación entre la distribución dipolar que en cierta medida nos indica cuán simétrica es la distribución de carga en un sistema y la entropía de la distribución de carga: cuanto más ordenado es un sistema, mayor momento dipolar posee. Pero este resultado, si bien puede considerarse intuitivo y corroborado por nuestros ejemplos, dista de ser analítico.

### XII.3: Líneas de investigación que se proponen.

a. Extensión del análisis poblacional estadístico a la física del estado sólido. El objetivo es correlacionar la teoría de bandas y las propiedades de cristales y polímeros con su estructura electrónica. Se está llevando a cabo en nuestro grupo.

b. Posible relación teórica entre los momentos de la distribución electrónica y las entropías asociadas a  $q = 1, 2, \dots$

mom. orden 1  $\longrightarrow$  dipolo  $\longrightarrow S_1$  entropía de la distribución de partículas.

2  $\longrightarrow$  cuadrupolo  $\longrightarrow S_2$  "parones"

c. Extender el análisis poblacional de 2do. orden a funciones correlacionadas, en moléculas y sólidos. Estudiar los autovalores del

operador densidad de segundo orden y relacionar esto con la Teoría de la super-conductividad [47] .

d. Desarrollar una teoría de la conducción eléctrica, basada en matrices extraculadoras (derivadas de los operadores de 2do. orden), es decir, en términos de "parones". Tal vez un caso límite serían los pares de Cooper.

AGRADECIMIENTOS:

Debo expresar mi profundo agradecimiento a mi Director, Dr. Jorge A. Medrano, por sus consejos y experiencias volcados a mi trabajo. Asimismo la colaboración del Prof. Dr. Máximo Barón, en la última etapa del mismo, ante la ausencia del Dr. Medrano.

En forma muy especial deseo hacer mención a la generosa cesión de tiempo de computadora del SEYCAD (Estado Mayor de la Armada Argentina) y a todos los que, en forma ignorada o no, colaboraron con la realización de este trabajo.

Este Trabajo de Tesis ha sido realizado en ejercicio de dos períodos de becario del CONICET, al cual hago extensible mi gratitud.



BIBLIOGRAFIA

1. G.H. Dierksen, B.T. Sutcliffe y A. Veillard: "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics", Cap.1, D. Reidel Publ. Co. Dordrecht-Holland, Boston-USA (1974).
2. O. Goscinski y A. Palma: Int. Jour. Quant. Chem. 15, 197 (1979).
3. A. Szabo y N.S.Ostlund: "Modern Quantum Chemistry" (Cap.2.) MacMillan Publ.Co.-1982-N.Y.
4. J.A. Pople y D.L. Beveridge: "Approximate Molecular Orbital Theory". Mc Graw Hill. New York.(1970).
5. C.C. J. Roothaan. Rev. Mod.Phys. 23, 69 (1951).
6. I. Shavitt: "Modern Theoretical Chemistry" (Cap.6). H. Schaef-fer Ed.- Plenum- 1977.
7. P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955).
8. M.J.S. Dewar: "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry". Mc Graw Hill. New York, 1969.
9. a) T.H. Halgren y W.L. Lipscomb: Proc.Nat. Acad. Sci. (USA) 69, 652 (1972).  
b) T.H. Halgren y W.L. Lipscomb: Chem. Phys. Lett. 58,1569 (1973).
10. W.J. Hehre, B.F. Stewart y J.A. Pople: J. Chem. Phys. 51,2657(1969).
11. S. Glasstone, K. Laidler y H. Eyring: "Theory of Rates Processes", N.Y. Mc Graw Hill, 1941.
12. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", W.H. Freeman and Co. San Francisco, 1978.

13. K. Fukui, Jour. Phys. Chem., 74, 4161 (1970).
14. L.A. Santaló, "Vectores y Tensores", EUDEBA, 10a, Edición, 1970.
15. J.N. Murrell y K.J. Laidler, Trans. Far. Soc. 64, 371 (1968).
16. J.W. McIver Jr. y R.E. Stanton, J. Am. Chem. Soc. 94, 8618 (1972).
17. a. A. Tachibana y K. Fukui, Theor. Chim. Acta, 49, 321 (1978).  
b. A. Tachibana y K. Fukui, Theor. Chim. Acta, 51, 189 (1979).
18. K. Jug, Theor. Chim. Acta. 54, 263 (1980).
19. a. T.H. Halgren y W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 97, 1248 (1975).  
b. T.H. Halgren y W. N. Lipscomb, Chem. Phys. Lett., 49, 225 (1977).
20. a. R.C. Bochicchio: Tesis de Licenciatura Dpto. de Física, Fac. Cs. Exactas y Naturales. Univ. de Bs.As. Dic. 1983.  
b. J.C. Conno. Tesis de Licenciatura. Dpto. de Física. Fac. de Cs. Exactas y Naturales. Univ. de Bs.As. Mayo 1983.  
c. A.B. Pierini., H.F. Reale y J.A. Medrano: Jour. Mol. Struct. (THEOCHEM), 148, 109 (1986).
21. S. Ehrenson: Jour. Am. Chem. Soc., 96, 3778 (1974).
22. La versión programada del formalismo PRDDO no ha sido publicada. Nosotros hemos hecho uso de ella gracias a la cesión por el Dr. W.N. Lipscomb (Harvard Univ.).
23. P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980).
24. a) V.R. Saunders y J.H. Hillier: Int. Jour. Quant. Chem. 7, 699 (1973).  
b) M.C. Zerner y M. Hehenberger, Chem. Phys. Lett., 62, 550 (1979).  
c) M.J.S. Dewar y P. Weiner. Comp. & Chem. 2, 31 (1978).
25. P.O. Löwdin: Int. J. Quant. Chem. Symp. 15, 485 (1982).

26. a) R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).  
b) R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1841 (1955).
27. D.R. Armstrong, P.G. Perkins y J.J. P. Stewart, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 838 (1973).
28. R.C. Bochicchio: Nota Técnica del Grupo de Estructura Electrónica Molecular - Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas y Nat. U.B.A. (1984).
29. E.R. Davidson: Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry. Acad. Press. NY. 1976.
30. R.C. Bochicchio y J.A. Medrano. J. Molec. Struct. (Theochem), en prensa.
31. M.A. Natiello, H.F. Reale y J.A. Medrano. J. Comp. Chem. 6, 108 (1985) y las referencias citadas en el mismo.
32. R.C. Bochicchio, H.F. Reale y J.A. Medrano, Jour. Molec. Struct. (Theochem), 135, 117 (1986) y referencias citadas en el mismo.
33. A. J. Coleman. Rev. Mod. Phys. 35, 668 (1963).
34. J. von Neumann: "Mathematical Foundations of Quantum Mechanics." Springer, Berlin, 1955.
35. R. Erdahl, Int. Jour. Quant. Chem., 13, 697 (1978).
36. R.C. Bochicchio y J.A. Medrano: Jour. Molec. Struct (Theochem), aceptado.
37. A.J. Coleman: Int. Jour. Quant. Chem. 13, 67 (1978).
38. R. Bochicchio, será publicado.
39. R. Bochicchio y J. Medrano: será publicado.



40. K. Ruedenberg. Rev. Mod. Phys. 34, 326 (1962).
41. K.B. Wiberg: Tetrahedron. 24, 1083 (1968).
42. W.H. Hehre, R.F. Stewart y J.A. Pople: J. Chem. Phys. 51.  
2657 (1969).
43. G.H. Wheland: "Resonance in Organic Chemistry". John Wiley. 1953.
44. J.A. Medrano y H.F. Reale. J. Moléc. Struct. (Theochem), 121,  
259 (1985).
45. R. McWeeny y B.T. Sutcliffe: "Methods of Molecular Quantum  
Mechanics". Acad. Press. (1976).
46. A.J. Coleman, 1985: Proc. Coleman Symp. in Density Matrices and  
Density Functionals. Ed. R.M. Erdahl and V.H. Smith (Jr) Reidel  
Publ. Co. 1986.
47. A.J. Coleman: "Quantum Statistics and the Many Body Problem".  
Acad. Press. 1975.
48. O. Goscinski y B. Weiner: Phys. Rev. A, 22, 2374 (1980).
49. a. J. Wagensberg, Mundo Científico (La Recherche), 1, 32 (1980).  
b. R. Margalet: Gen. Syst. 3, 36 (1958).
50. J. Livage, Mundo Científico (La Recherche), 1, 54 (1980).
51. I. Mayer, Chem. Phys. Lett. 97, 270 (1984).